

**BULLETIN**  
**DE LA**  
**SOCIÉTÉ CHIMIQUE**  
**DE FRANCE**

---

**MÉMOIRES**

---

**Secrétaire général de la Société :**

**R. DELABY,**  
Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°).

**Rédacteur en Chef du Bulletin**

**G. CHAMPETIER,**  
Institut de Chimie  
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°).

**COMMISSION D'IMPRESSION :**

**S. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUOLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.**

---

**ANNÉE 1941**  
**CINQUIÈME SÉRIE - TOME VIII**

---

**SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ 28, RUE St-DOMINIQUE, PARIS (7°)**

---

**MASSON ET C<sup>ie</sup>, DÉPOSITAIRES**  
**LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE**  
**120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°).**

---

Publication mensuelle subventionnée  
par la Confédération des Sociétés scientifiques françaises  
à l'aide des fonds alloués par le Parlement.

**LIBRARY**  
**UNIVERSITY OF CALIFORNIA**

# BULLETIN

DE LA

# SOCIÉTÉ CHIMIQUE

## DE FRANCE

---

### NOTICE

#### SUR LA VIE ET LES TRAVAUX

## D'ALEXANDRE DESGREZ

1863-1940

par M. le Prof. Michel POLONOVSKI.

---

Le 19 janvier 1940, tandis qu'à nos frontières de jeunes Français tombaient déjà pour leur pays, la mort est venue doucement fermer les yeux d'Alexandre Desgrez dans sa paisible maison de campagne d'Ormoy, en Seine-et-Oise, où il aimait à se reposer au milieu des siens.

La Société Chimique a perdu en lui un de ses membres les plus anciens et les plus éminents, un de ceux qui furent le plus intimement liés à son activité, par la longue collaboration qu'il lui accorda, comme rédacteur du *Bulletin*, comme archiviste de la Société, et comme vice-président, poste qu'il assumait à deux reprises différentes (1912 et 1921). Seules sa modestie et sa simplicité foncière l'éloignèrent de la présidence, qu'on lui avait offerte à maintes reprises et qu'il déclina toujours.

Parvenu au faîte des honneurs, sans les avoir autrement brigüés que par l'étendue et la valeur de son œuvre, il demeurera pour nous le plus vivant symbole d'une vie entièrement ouverte par le travail, et qui dut son ascension continue au seul mérite et à une énergique volonté.

Savant, il le fut dans la plus complète acception du terme : il sut être à la fois un chercheur aux idées justes, à l'imagination ardente, un homme de laboratoire, probe et habile expérimentateur, un professeur éloquent et persuasif dont la parole portait, et

s'inscrivait comme en lettres de feu dans l'esprit de ses élèves, un animateur infatigable qui s'est dépensé sans cesse pour sa science comme pour son pays : la biochimie médicale lui doit pour une grande part la place qu'elle a conquise dans notre enseignement.

Initier le futur médecin à l'utilité de la Chimie biologique, « attirer autour de sa chaire le plus grand nombre d'auditeurs et augmenter l'intérêt de ses cours, en s'étendant sur les questions qui correspondent le mieux au praticien » fut son constant souci, en même temps qu'une de ses meilleures joies.

C'est dans ses leçons préparées avec amour, exposées avec clarté et enthousiasme, qu'il aimait à sentir le contact avec les jeunes étudiants. Il recevait la juste et légitime récompense de son effort en voyant l'amphithéâtre rempli d'un auditoire attentif et intéressé. « Eu leur montrant que les sciences biochimiques sont des instruments qui les aideront à analyser les phénomènes de la vie », en leur dévoilant les mystères chimiques de tant de syndrômes morbides, il formait l'esprit de ses élèves à la pensée physiologique. De son côté il bénéficiait lui-même de cette discipline si extraordinairement profitable qu'est la nécessité pour le professeur d'exposer annuellement dans ses cours l'essentiel de sa science, « de façon, comme l'écrivait Helmholtz, à convaincre et à satisfaire même le plus intelligent de ses auditeurs, les grands hommes de la génération suivante ».

Savoir en même temps intéresser le plus ouvert, et ne pas rebuter le moins préparé, tel est l'art du grand enseigneur : A. Desgrez le possédait naturellement grâce à son esprit lucide, son grand bon sens, la profondeur de ses convictions, et son éloquence sobre, aussi éloignée de l'emphase que de la recherche trop précieuse.

Enseigneur il le fut aussi par ses articles, par les conférences qu'il lit lui-même ou organisa comme secrétaire de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, par ses monographies (1) et par son *Précis de Chimie Médicale* qu'il fit paraître en 1920.

« Un traité élémentaire de Chimie, que sa brièveté met à portée des étudiants (en médecine) est un des ouvrages les plus difficiles à faire » disait déjà au XVIII<sup>e</sup> siècle Gauthier de Claubry. Cette difficulté n'a fait que croître depuis. Le professeur Desgrez sut la vaincre en un livre où se reflète la limpide ordonnance de ses cours et le souci, si marqué, de ne jamais négliger le côté pragmatique de tout savoir, en particulier l'application de la biochimie théorique aux problèmes de la médecine, à la physiopathologie et à l'art du diagnostic et du traitement. Au laboratoire, où il passait la plus grande partie de son temps, il fit toujours régner l'atmosphère douce et familiale qui n'était que le prolongement de l'intimité sereine et confiante de son foyer uni. Sa bonté y trouvait à s'exercer autant que son amour de la recherche et son habileté d'expérimentation.

(1) Dans le *Traité de pathologie générale* et le *Traité de Physiologie normale et pathologique* (t. 2, Aliments et ration alimentaire, avec H. BIERUY ainsi que dans la *Revue Scientifique*.

tateur. Ses élèves, ses amis, — et le devenaient bien vite ceux qu'animaient le désir de bien faire et le goût du travail, — y trouvaient l'accueil le plus amène, l'appui jamais ménagé, le secours à toutes leurs difficultés. Une place était toujours réservée au jeune étudiant comme aux anciens : à la seule condition d'avoir une solide préparation générale, des connaissances de base sanctionnées, et la ferme volonté de travailler sans épargner sa peine, à son exemple.

A ceux-là A. Desgrez laissait toute liberté, suivant leur nature, pour parvenir au but qu'il leur avait indiqué, quitte à leur venir en aide s'il voyait qu'ils s'égarèrent. N'est-ce pas là la vraie méthode, celle qui contient l'esprit sans l'étouffer, celle qui l'aiguille et le dirige tout en respectant son originalité créatrice et sa spontanéité de jugement, les deux qualités les plus précieuses du chercheur.

Sa haute personnalité morale autant que ses rares qualités intellectuelles étaient universellement prisées. A la Faculté, où il jouissait de la respectueuse amitié de tous ses collègues, à l'Académie de Médecine, qui lui avait ouvert ses portes en 1919, à l'Institut, où la section des membres libres de l'Académie des Sciences l'accueillait dès 1924, comme dans les innombrables Commissions où il siégeait, il avait partout acquis une autorité, qui reposait autant sur la sûreté et la pondération de son jugement que sur la complète indépendance de sa parole.

Conseiller toujours écouté, fidèle à ses amitiés, équitable envers tous, son influence, qu'il avait grande, fut uniquement au service du bien. Devenaient siennes les causes qu'il considérait comme justes et il lutta souvent avec quelle véhémence, contre l'hypocrisie, l'intolérance, la haine et le mensonge. Une finesse souvent railleuse, qu'accentuait son regard malicieusement voilé, l'humour de sa verve, que pimentait encore un relent du terroir franc-comtois, sa dialectique serrée en faisaient un adversaire redoutable. Il avait tôt fait de percer le néant, d'abaisser les prétentieuses vanités ou de mettre à nu les mesquines intrigues et les malfaisances de ceux qu'il combattait, mais sa bienveillance innée et son inépuisable bonté tempéraient vite ses ardeurs belliqueuses, et son franc parler ne lui aliéna jamais l'estime et le respect de tous.

Impartial, il savait reconnaître les mérites de ses antagonistes, comme les défaillances de ses amis. Et tous le savaient honnête sans compromissions, et entièrement désintéressé, ce qui n'est pas un moindre mérite lorsque la modicité des ressources contraint à accorder aux questions pécuniaires une importance qu'on eût préféré bannir de ses soucis.

Faut-il s'étonner alors que l'essai de candidature aux élections sénatoriales, où l'avaient entraîné en 1904 les roueries d'un Préfet en mal de combinaisons électorales se terminât par un échec, dont il eut la sagesse de ne garder aucune amertume et de sortir à jamais guéri du jeu de la politique?

Mais la valeur morale, la trempe d'un caractère d'élite ne se manifestent que rarement dans les luttes que le succès couronne. C'est aux heures sombres qu'on les peut reconnaître, quand s'abat sur un père l'épreuve cruelle et douloureuse de perdre un enfant



bien aimée, brutalement frappée au soir de Noël 1929, toute seule, loin des siens, au moment même où tous les espoirs d'une guérison prochaine redevenaient permis. On juge alors de la profondeur d'une foi ardente et de la force que procure un idéal élevé, permettant d'accepter, mortellement atteint, mais non abattu, un malheur aussi tragique. A. Desgrez en devait garder jusqu'à son dernier jour, farouchement dissimulée, la blessure béante, mais son effort n'en fut pas diminué : sa mission n'était pas terminée et il continua, le cœur meurtri, le front plus chargé, à faire tout son devoir avec simplicité.

\*  
\* \*

Une biographie est toujours un enseignement. Mais lorsque ceux dont on a mission de rappeler la vie et résumer l'œuvre ont tracé, comme Alexandre Desgrez, un sillon aussi rectiligne, mené une existence marquée par une telle continuité dans l'effort, une pareille persévérance dans la recherche du vrai et l'accomplissement du bien, cet enseignement devient la plus belle apologie pour l'édification d'une jeunesse, qu'il jugeait lui-même trop sceptique, sur l'efficacité de l'intelligence et de l'énergie.

Alexandre Desgrez naquit le 15 juillet 1863, à Bannes, en Haute-Marne. Bien que champenois par son père, c'est en Franche-Comté, à Cintrey, dans l'humble village natal de sa mère, à mi-chemin entre Langres et Vesoul, sur la partie descendante du plateau, au milieu de « ces gens à gaillarde fierté et à farouche résolution » que s'écoula toute sa première enfance studieuse. Entre son père, clerc de notaire de la petite bourgade, et le curé de la paroisse, qui l'initia au latin, il acquit rapidement toutes les notions élémentaires et fit preuve de capacités si remarquables qu'elles légitimaient les plus nobles et les plus louables ambitions. Aussi malgré la précarité de leurs ressources, ses parents n'hésitèrent-ils pas lorsqu'il eut atteint l'âge de 13 ans, à l'envoyer à Besançon, au Collège Saint-François-Xavier, établissement dirigé par les Eudistes, qui jouissait d'une grande réputation, par l'excellence de l'enseignement littéraire qu'on y donnait.

C'est là qu'après de très brillantes études, menées le plus vite possible pour rendre moins onéreux les sacrifices de sa famille, doublant les étapes, il se présente, dès la seconde au baccalauréat de rhétorique et le passe avec succès en juillet 1881.

Il commençait sa philosophie, lorsqu'il fut doublement frappé, dans ses affections et dans ses moyens même d'existence, par la perte brutale de son père. Un mois après il contractait une fièvre typhoïde sévère, qui le tint trois mois alité à l'hôpital de Vesoul, et dont la convalescence, longue et pénible, lui interdit pour cette année scolaire toute possibilité de travail et de succès.

Il avait dix-neuf ans ; sa mère qu'il chérissait et vénérât n'avait plus que lui pour soutien : sans hésiter il lui sacrifia ses rêves et ses aspirations, et, judicieusement guidé par un ami de sa famille,

le « bon docteur » Aillet, il entra en mars 1882 comme stagiaire payant à la pharmacie Pernot, au village voisin de Morey, à cinq kilomètres de Cintrey. C'était le déjeuner assuré, mais soixante francs par mois écornaient le pauvre budget de sa chère maman. Le jeune stagiaire ne s'entendait d'ailleurs pas très bien avec ce pharmacien, dont il garda un assez fâcheux souvenir, et quelques mois après, à l'occasion assez inattendue de la mort du prétendant au trône de France, Henri V, il se brouillait avec son « irrespectueux patron qui avait éclaté de rire tandis qu'Alexandre Desgrez lisait avec émotion le récit de la mort de son Roy ». Il fallut chercher ailleurs, plus loin, une place vacante à Jussey, chez M. Petit, à plus de quatre lieues de chez lui. Entre temps il apprit qu'un pharmacien des Pyrénées-Orientales offrait soixante francs par mois pour un emploi de secrétaire sachant correspondre en allemand. Il était prêt à ce lointain exil qui aurait assuré à sa mère ce modeste revenu, quand une épidémie de choléra dans le midi l'obligea à abandonner ce projet ; mais, bienheureuse compensation, le pharmacien de Jussey lui faisait une offre égale pour s'assurer ses services jusqu'à la fin de son stage. Ce dernier validé au moment de commencer sa scolarité, en novembre 1884, il eut à prendre une des plus graves décisions de sa vie d'adolescent : continuerait-il ses études à l'Ecole secondaire de Pharmacie de Besançon, comme le lui conseillaient son patron de stage et le notaire de Cintrey, et comme le désirait sa mère dans sa tendre affection, ou irait-il à l'Ecole supérieure de Paris, qui exerçait sur lui comme sur tous les jeunes étudiants une si puissante attraction et où il caressait déjà « la noble ambition de s'élever par le travail ».

Une tante, religieuse à la Légion d'honneur, pouvait lui faciliter ce séjour, et il avait trouvé dans le docteur Aillet, dont il évoqua toujours le souvenir avec émotion et reconnaissance, et qu'il appelait « la providence de ses compatriotes », un allié et un appui. Sur son insistance, Paris est choisi et pendant une année, le jeune étudiant prend contact avec la capitale, mais aussi avec ses difficultés d'existence ! Mal préparé, mal adapté à ses nouvelles études, entravé par la fermeture de la Faculté à la suite de chahuts, Desgrez échoue à l'internat et retourne assez découragé passer les vacances près de sa mère tout en travaillant à la Pharmacie Petit de Jussey. Il était bien près alors d'abandonner Paris pour Besançon, où un pharmacien lui proposait de le prendre au pair, comme élève suivant les cours. Mais il eut l'heureuse fortune d'être remarqué par M. Hild, le beau-frère de M. Petit, le doyen de la Faculté des lettres de Poitiers, qui le voyant traduire avec aisance quelque version latine du programme de la licence, lui proposa une bourse littéraire pour Poitiers. Desgrez ne voulut évidemment pas l'accepter, mais la flatteuse opinion de son beau-frère ne fut certainement pas étrangère à la libéralité de M. Petit, qui remit à son jeune stagiaire en fin de vacances le précieux viatique de 300 francs. Muni de ce pécule, Desgrez, pour la seconde fois, va tenter sa chance à Paris. Par l'intermédiaire d'un de ses amis, Poulard (d'Angers), il entre en relation à l'Ecole avec un camarade angevin, Charles Chuche, qui l'héberge dans sa chambrette à

Bichat, lui évitant ainsi tous frais de logement, et lui procure bientôt un remplacement d'interne dans le service du Professeur Bouchard.

De cette première rencontre, de la confiante estime, que par son assiduité, par sa maturité peut-être, certainement aussi par sa forte culture littéraire, l'élève sut susciter chez son nouveau Maître qui était un peu son compatriote, date le début d'une longue et fructueuse collaboration, qui devait orienter toute la vie et toute l'œuvre scientifique d'Alexandre Desgrez.

C'est chez Bouchard, cette même année, à l'hôpital Lariboisière, qu'il rencontrera successivement comme internes en médecine, Gilbert, puis Fernand Widal, auquel le liera une amitié qu'aucune épreuve ne viendra plus troubler. Il retrouve à la salle de garde, ses camarades Poulard et Chuche, et fait la connaissance de Rogier, Choay, Desvignes, Rochard qui resteront ses amis.

Il sait mettre à profit les ressources hospitalières pour préparer, cette fois-ci avec plus de méthode et de fruit, le redoutable concours de l'Internat qu'il affronte en 1887. Nommé dans les premiers, il peut choisir le service de l'hôpital Bichat, où l'attirait la présence comme pharmacien en chef, de son conférencier d'internat, Auguste Béhal.

On ne pouvait alors avoir meilleur guide que ce jeune savant, doué d'un allant incomparable, d'une énergie peu commune et qui communiquait son enthousiasme pour les théories nouvelles à tous les chercheurs, groupés autour de lui et reconnaissant déjà son ascendant et sa maîtrise.

C'est auprès de lui que Desgrez s'initiera à la chimie moderne, apprendra à jongler avec les formules développées que permet la notation atomique toute récente, et fera ses débuts dans la recherche expérimentale. Lorsque, envisageant toute l'œuvre achevée, le biographe en dissèque chaque étape, il serait tenté de méconnaître la part qu'occupe chaque moellon dans l'ensemble du monument qu'il analyse. Si la partie essentiellement organicienne ne tient qu'une place réduite dans les travaux du Professeur Desgrez, la formation chimique qu'il dut à son Maître A. Béhal sera à la base de tous ses travaux de biochimie médicale et lui conférera cette solidité, cette rigueur qui les rendront indépendants de toutes les interprétations mouvantes et de toutes les théories éphémères.

Le pied à l'étrier, A. Desgrez pourra enfin donner libre cours à ses aspirations, et entrevoir au delà d'un labeur acharné, à travers les difficultés matérielles les plus dures, la réalisation de son rêve: consacrer sa vie à la recherche scientifique, « qu'il aimait pour elle seule, et non pour les profits ou les honneurs auxquels elle conduit ». Mais il a encore un retard à combler; il lui faut compléter le baccalauréat ès-lettres, par le baccalauréat ès-sciences complet. Il le prépare le soir dans sa chambre de garde, son unique domicile, qu'avec délicatesse tous ses camarades d'internat lui ont laissée; il se perfectionne en mathématiques, grâce aux leçons que veut bien lui donner un professeur du Lycée Saint-Louis, M. Godard et passe sans difficultés cet examen en avril 1889. En même temps

qu'il poursuit son internat à l'hôpital du Midi où Béhal l'avait précédé de quelques mois, il prend ses premières inscriptions en Sorbonne, et, admissible dès juillet, il obtient en octobre 1890, le grade de licencié ès-sciences.

C'est le « Sésame ouvre-toi » du laboratoire de recherches, que Béhal, qui vient de parvenir à l'agrégation de l'Ecole de Pharmacie, a aménagé dans son service du Midi. Avant de faire œuvre originale, le Maître a en effet exigé de son élève qu'il ait acquis à côté « de la souplesse de pensée et du jurement que développent les études littéraires, l'esprit de rigueur et d'exactitude que seule peut donner la culture scientifique » (1). Il sait aussi que cette sanction universitaire lui permettra plus tard de briguer le doctorat et l'agrégation.

A l'hôpital du Midi plus tard dénommé hôpital Ricord, où il passera la plus grande partie de son internat, Alexandre Desgrez se lie de l'amitié la plus vive avec Charles Moureu, son aîné de quelques mois, alors à l'aube d'une des plus belles ascensions que l'on puisse admirer dans une carrière universitaire (2). Les promotions successives l'y mettront également en contact avec Fiquet, Camille Lefèvre, Frémont, Richaud, Blaise, Valeur, Emile Vincent et Tilleneau.

L'année 1891 lui apporte deux grandes joies : il entre, grâce à la recommandation de Béhal dans le laboratoire de Friedel, à la mémoire de qui il restera toujours respectueusement fidèle, et il emporte de haute lutte la Médaille d'Or de l'Internat. Il s'en était fallu de peu qu'elle lui échappât, et ce n'est qu'à la dernière épreuve, aimait-il à le rappeler, que la reconnaissance d'un figuier, appelé on ne sait vraiment pourquoi « arbre à papier » par son concurrent C. Lefèvre, lui valut la gloire et ... la fortune. Car 3.000 francs l'accompagnaient.

Leur utilisation était fixée depuis un an ; son ami Moureu, lauréat pour 1890 de cette même récompense, l'attendait pour faire de compagnie un voyage d'études et d'agrément en Allemagne. Seul A. Desgrez parlait l'allemand, Moureu n'ayant appris que l'anglais, et ils se remémoraient toujours avec joie les épisodes héroïcomiques qui jalonnèrent cette équipée de vacances ; les leçons d'allemand que Desgrez donnait dans le train à son compagnon de voyage, en utilisant la Chimie de Richter comme anthologie, l'ignorance linguistique de Moureu s'exclamant devant le cours d'eau, baptisé Donau (3) « qu'est ce que c'est que ça », leur visite à von Bayer à Munich, leur randonnée à Berchtesgaden où ils rencontraient Emil Fischer, le speech improvisé à Bunsen, à Heidelberg.

C'est en cette même année que Desgrez obtient la dispense des quatre premières inscriptions de Médecine, grâce à son titre de

(1) Notice nécrologique de Charles BOUCHARD, par A. DESGREZ et la *Revue Scientifique*, n° 19, 1920.

(2) Charles MOUREU, par A. DESGREZ. — La *Revue Scientifique*, 23 novembre 1924.

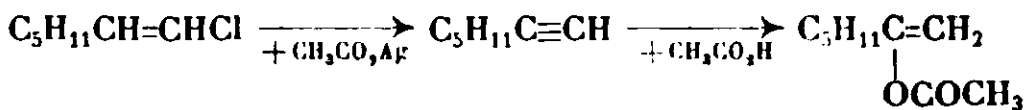
(3) Danube en allemand.

licencié ès sciences physiques. Il peut alors réaliser le désir, si longtemps caressé, d'entreprendre des études médicales, dont, depuis son passage dans le service de Bouchard, l'attrait s'amplifiait pour lui d'année en année.

Enfin l'an 1891 devait voir la publication de son premier travail scientifique sous l'égide de Béhal ! Un mémoire au *Bulletin de la Société Chimique* (3), 7, 401, sur la formation de dérivés organiques, dans lesquels le soufre se comporte comme élément quadrivalent, résume en effet un certain nombre d'essais infructueux de préparation de SO, au cours desquels les auteurs obtinrent de l'oxyde de diphénylsulfine, en faisant agir, en présence de benzène, différents métaux sur le chlorure de thionyle.

Mais un autre sujet, d'un intérêt plus général, occupait déjà le jeune organicien. A. Béhal avait vu que le chloro-1-héptène-1 traité par l'acétate d'argent ne conduisait pas à l'hépatanal, mais à l'hépatanone-2. La recherche du mécanisme probable de cette réaction anormale fut le premier problème chimique que le Maître confia à son nouvel élève.

Desgrez pensa aussitôt que cette transformation s'expliquerait aisément si l'on admettait que l'acétate d'argent donnait dans un premier temps, en agissant comme un alcali, un carbure acétylénique, sur lequel l'acide acétique libéré se fixerait secondairement :



Une saponification de cet éthanoate d'heptényle devait conduire à l'heptérol-2, forme énolique de l'heptanone-2.

Ces considérations théoriques incitèrent Desgrez à essayer l'action de l'acide acétique sur toute une série de carbures acétyléniques. En opérant vers 280° il constate effectivement une condensation et obtient, par action de l'eau sur le produit de la réaction, les cétones correspondantes.

A. Béhal et A. Desgrez poursuivirent ces recherches en essayant de fixer directement l'acide acétique sur les carbures éthyléniques.

La combinaison s'opère très facilement vers 300° et le radical acide se fixe, comme les restes sulfuriques, en donnant des esters d'alcool secondaire ou tertiaire, sauf dans le cas de l'éthylène.

L'heptène fournit ainsi l'acétate d'heptyle et l'alcool allylique, la diacétine du propylglycol.

Ces travaux ont familiarisé déjà l'élève aux techniques organiques, et lorsqu'il entre, en 1891, dans le laboratoire de Friedel, à la Sorbonne, il est suffisamment rompu aux méthodes si fécondes de synthèses et d'analyses, que l'adoption de la nouvelle théorie atomique multiplie.

En ces temps héroïques de la chimie organique, où sous l'impulsion de Maîtres, comme Wurtz, Friedel, Berthelot, Béhal la nature semblait se plier aux fantaisies les plus folles des organiciciens, Desgrez est également prêt à récolter rapidement sa moisson de

synthèses et à doter la chimie de méthodes générales nouvelles de préparation de fonctions.

Tour à tour, il élabore un procédé permettant de transformer en cétones les carbure acétyléniques, par fixation directe des éléments de l'eau entre 300 et 325°, établit une nouvelle technique de synthèse des nitriles aromatiques, par action du cyanogène sur les carbures benzéniques, en application de la méthode au chlorure d'aluminium de Friedel et Crafts, et présente comme thèse de doctorat ès sciences l'ensemble de ses recherches sur l'hydratation directe des carbures acétyléniques, et en particulier la mise au point d'une série de manipulation ayant permis d'améliorer les rendements en dérivés carbonyliques. C'est ainsi que la substitution de l'acide acétylène-carbonique ou allylène-carbonique, à l'acétylène ou à l'allylène gazeux, le plus souvent impurs, lui permet d'obtenir la paraldehyde et l'acétone ordinaire, avec un excellent rendement et dans un grand état de pureté.

Mais en même temps qu'il fournissait au laboratoire ce laborieux effort, alors que, pour arrondir un bien maigre pécule, dont la plus grande partie lui permettait de faire vivre sa mère au village, il acceptait un poste de professeur de physique et de chimie à l'Association polytechnique, tout en remplissant ses absorbantes fonctions d'interne (4), A. Desgrez menait de front ses études médicales qui allaient le replacer dans l'orbe de Bouchard, à l'apogée de sa gloire et de son rayonnement.

L'année même de la soutenance de sa thèse de sciences, il entre dans le laboratoire du Maître, pour y préparer une thèse de doctorat en médecine. Guidé par le chef du laboratoire, M. Charrin, il y étudie les modifications produites sur la nutrition générale du lapin par trois sérums différents, le sérum d'ascite, celui de pleurésie, et le sérum antidiphthérique de Behring. Les phénomènes de dénutrition marquée que provoque le moindre excès de sérum injecté révèlent l'intérêt de ne jamais dépasser la dose de 1,25 cm<sup>3</sup> par kilogramme d'animal et Desgrez fut ainsi le premier à attirer l'attention sur la nécessité d'apporter dans l'emploi du sérum antidiphthérique la plus stricte prudence.

Il soutient cette thèse le 24 juillet sous la présidence d'Armand Gautier, qui lui promet pour la rentrée scolaire prochaine une place d'assistant aux Travaux pratiques de chimie.

Ancien interne en pharmacie (5), médaille d'or, docteur en médecine, docteur ès sciences, assistant à la Faculté de Médecine, et bientôt chef de laboratoire du Service de Bouchard, A. Desgrez a atteint brillamment les buts qu'il s'était assignés; mais ils ne

(4) Prolongées par la cinquième année de Médaille d'or, et en 1898 par un remplacement d'internat de son camarade Biais, qui accomplissait alors son volontariat.

(5) Faute de quelques billets de cent francs pour s'inscrire lors du dernier examen de pharmacie, celui des synthèses, qui n'était qu'une coûteuse formalité, Desgrez ne termina pas ses études pharmaceutiques... Ses confrères cependant, le nommèrent plus tard membre associé de la Société de Pharmacie de Paris.

seront pour lui qu'un point de départ, un simple moyen de travail, une base à une ascension nouvelle.

Cependant cette modeste sécurité que lui procurent ses fonctions universitaires rend possible la création d'un foyer et lui permet d'associer à sa vie la compagne la plus dévouée, M<sup>lle</sup> Laure Bel, son amie d'enfance, avec qui il gravit, pas à pas, le chemin des bonnes et des mauvaises heures, et qui, jusqu'à son dernier jour, lui prodigua la tendresse la plus vigilante et les soins les plus attentifs.

Chez Bouchard, Desgrez fait partie d'une pléiade de jeunes savants avec lesquels il nouera de solides liens d'amitié, et ébauchera souvent une collaboration plus active.

Pendant les trois années qui le séparent du concours d'Agrégation, bien que jeune marié, et bientôt père de famille, Desgrez fournit un des plus gros efforts de sa carrière : il accumule les recherches, met au point les techniques analytiques rigoureuses qui lui permettront, en s'inspirant des idées directrices de l'enseignement de Bouchard, d'en dégager les réalités expérimentales, qui survivront seules aux théories bientôt tombées dans l'oubli.

Cette anecdote, qu'il se plaisait à conter à ses élèves, n'en est-elle pas un bel exemple ? Un samedi soir, en le quittant, Bouchard lui avait demandé de préparer pour son prochain cours de mardi une expérience qui devait illustrer sa théorie sur les « propriétés réductrices de la Vie ».

Il fallait à cet effet mettre en contact des cellules vivantes de levure de bière avec de l'eau chloroformée alcalinisée par de la potasse et montrer le dégagement d'un gaz inflammable.

Desgrez passa son dimanche au laboratoire à étudier cette curieuse réaction : il constata, en effet, un dégagement d'oxyde de carbone, mais auquel la vie de la levure, les « propriétés réductrices de la Vie », et même la levure en général étaient bien étrangères. Car cette dernière n'intervenait qu'à titre de catalyseur banal, que le chlorure de calcium, l'oxyde de manganèse, un courant de gaz inerte ou des copeaux de sapin remplaçaient avantageusement. La réaction s'opère uniquement entre le chloroforme et la potasse, à froid et peut s'écrire :



Le chloral donne lieu également à un rapide dégagement d'oxyde de carbone.

Cette production très caractéristique d'oxyde de carbone est susceptible, comme le montra de suite Desgrez, d'être mise à profit pour des recherches toxicologiques. Avec M. Nicloux, quelques mois après il décèle la présence normale de traces d'oxyde de carbone, dans le sang de l'homme, et prouve que l'anesthésie chloroformique s'accompagne d'une oxycarbonémie plus marquée, certainement due à la décomposition du chloroforme dans les milieux basiques de l'organisme.

Avec Charrin, il cherche une preuve des conceptions de Bouchard sur l'immunité, considérée comme le résultat d'une modification de

la vie de la cellule, dans la diminution d'urée éliminée par des lapins vaccinés contre le bacille pyocyanique traduisant ainsi le ralentissement des échanges nutritifs, et dans une autre expérience, étudiée l'effet des injections de sérums physiologiques, sur l'activité de la nutrition, d'abord chez des lapins, puis chez l'homme.

Il s'intéresse déjà, d'autre part, à des problèmes d'hydrologie médicale auxquels vingt ans plus tard il consacra la plus grande part de son activité, et publie, en collaboration avec Bouchard, une étude sur la composition des gaz qui se dégagent des eaux minérales de Bagnoles-de-l'Orne, où il décèle 4,5 0/0 d'argon et des traces d'hélium.

Nommé agrégé de la Faculté de Médecine de Paris en 1898, dans la section des Sciences Physiques, c'est avec une autorité accrue qu'il continuera jusqu'en 1908, époque à laquelle Armand Gautier lui confie le poste de Chef des travaux Pratiques de Chimie Médicale, ses fonctions de Chef du laboratoire de Pathologie et Thérapeutiques générales, au milieu de l'équipe brillante qui entoure Bouchard, et parmi lesquels, pour ne citer que ses futurs collègues à la Faculté, nous nommerons Balthazard, Claude, Roger, etc.

Pour situer dans son cadre le début de l'œuvre biochimique du Professeur Desgrez, il faut se replacer à la fin du siècle dernier, au stade de la chimie physiologique où le mystère du métabolisme cellulaire restait entier, où l'être vivant — ce complexe inconnu soumis aux énigmatiques forces vitales — réalisait un ensemble de transformations dont on n'apercevait encore que l'état initial et l'état final, où les fenêtres ouvertes sur les mécanismes des processus chimiques de l'organisme étaient bien rares. Époque où les bilans semblaient seuls accessibles à l'investigation méthodique, où à défaut de méthodes de dosages spécifiques et précis, on se contentait le plus souvent de procédés dits cliniques ou de la détermination « d'indices » et où, en dehors des ingesta et des excreta, tout n'était que sujets à hypothèses ou à théorie !

L'étude de l'élimination urinaire centrait alors l'activité de tous les laboratoires de chimie médicale. C'est naturellement vers elle qu'Alexandre Desgrez tout d'abord se tourna : il y était d'autant plus porté que Bouchard orientait vers elle l'attention des cliniciens.

Pour Bouchard, l'organisme est avant tout une machine thermique, puisant l'énergie dans la combustion de sa propre substance, qu'alimente une nourriture carbonée et azotée, et que consume l'oxygène respiré. Le fonctionnement idéal d'un pareil mécanisme est évidemment l'oxydation ultime du carbone alimentaire en  $\text{CO}_2$ , celle de l'hydrogène en eau, et celle de l'azote de l'albumine en urée. Tout trouble dans ce métabolisme traduira une diminution, un ralentissement dans les oxydations, qu'on pourra dépister dans les produits d'élimination urinaire. De là la recherche et l'étude des coefficients urologiques destinés à étayer, par l'expérimentation et par la rigueur des résultats analytiques, la conception du Maître. « Je dis souvent, écrivait lord Kelvin, que si l'on ne peut mesurer ce dont on parle et l'exprimer par un nombre, nos connaissances sont d'une pauvre espèce et bien peu satisfaisantes » !



Ce sont ces *nombre*s qu'Alexandre Desgrez déterminera systématiquement dans les états pathologiques les plus divers et notamment au cours de ces grandes dyscrasies « par ralentissement de la nutrition ».

Il s'attachera plus spécialement au rapport du carbone total à l'azote totale de l'urine, qui doit refléter la qualité du fonctionnement hépatique au cours de la désassimilation des complexes carbonés des protéines. N'est-il pas de démonstration évidente que ce rapport étant de 3,14 pour l'albumine du muscle et de 0,428 pour l'urée, plus la dégradation de la matière protéique sera « parfaite », plus le rapport  $\frac{C_T}{N_T}$  dans l'urine devra se rapprocher de la valeur inférieure. En fait la présence constante dans l'urine d'autres composés carbonés, azotés ou non, élève normalement ce minimum vers 0,66-0,74. Au-delà l'augmentation de ce rapport devient l'indice d'une dysrégulation.

Chez les diabétiques, il faut, bien entendu, tenir compte de la présence de glucose et de composés céto-gènes et défalquer du numérateur le carbone contenu dans ces composés, dosés par ailleurs, A. Desgrez étudia longuement les variations de ce rapport, ainsi que celles du rapport réduit encore, tant au numérateur qu'au dénominateur, de la part afférent à a l'urée  $\frac{C_T - (C_{GI} + C_U)}{N_T - N_U}$ .

C'est en vue de toutes ces investigations qu'il mit au point la première méthode pratique de dosage du carbone dans les milieux biologiques par oxydation sulfochromiques et imagina le dispositif devenu classique. Tous les biochimistes connaissent et utilisent actuellement cette technique, que les travaux ultérieurs de Lambing, Polonovski, Cordebard, M. Nicloux, ont perfectionnée ou aménagée aux besoins nouveaux de la microanalyse, sans en altérer le principe même.

Plus tard il indiquera avec Feuillé un appareil et un mode opératoire commodes pour appliquer à l'urine le procédé de Bouchard de dosage de l'urée par le réactif de Millon. Il en étend l'application au sang, avec R. Moog, et préconise l'emploi d'acide nitrique et de nitrate mercurique en proportions convenables pour précipiter les matières protéiques.

A la suite de plus d'un millier d'analyses, il détermine avec Ayrignac les valeurs moyennes, au cours de différents régimes, de six coefficients urologiques, concernant l'azote uréique l'azote total, l'acide urique et l'urée, l'acide phosphorique, le soufre total, le soufre oxydé et le soufre conjugué, ainsi que la molécule élaborée moyenne, notion que Bouchard et Balthazard ont introduit en urologie. Ces résultats ont pris place depuis dans tous les traités d'analyse d'urine.

Il orienta ses recherches, pendant plusieurs années sur l'influence exercée par les dérivés organiques du phosphore sur la nutrition normale. Il établit que les lécithines amènent une amélioration des coefficients urologiques et un accroissement de poids des animaux, portant spécialement sur le squelette et le tissu nerveux, et que les nucléines de la levure, ou l'acide nucléinique qui en dérive, se

comportent de même, provoquant dans l'organisme animal une rétention de phosphore et d'azote.

Cherchant quelle était la part commune à ces deux groupes d'aliments azotophosphorés, responsable de cette action utile, Desgrez fut conduit à étudier la fraction basique de ces complexes : il détermina successivement les effets pharmacodynamiques de la choline, de la triméthylamine, puis de la guanine. Il put ainsi se convaincre du pouvoir excitosécréteur de la choline sur les sécrétions salivaire, pancréatique, biliaire et rénale, et attribua cette action au groupement triméthylamine de cet aminoalcool.

Il reconnut aussi le pouvoir hypotenseur de la choline et de la guanine et l'antagonisme de cette dernière avec l'adrénaline (Desgrez et C. Dorléans).

Avec P. Regnier et R. Moog il démontra que l'action de la triméthylamine porte aussi sur les glandes endocrines et sur le métabolisme intermédiaire, qu'elle provoque une épargne de la matière protéique et un accroissement de la destruction des corps gras. Ces recherches sont une des premières révélant que les bases organiques formées dans nos tissus ne sont pas seulement des déchets, des « ptomaines ou leucomaines, qu'il importe d'éliminer ou de détruire au plus vite, mais des métabolites hormonaux exerçant au passage une influence favorable sur les sécrétions externes ou internes. Il devait plus tard reprendre l'action des amines.  $[\text{CH}_3\text{NH}_2, (\text{CH}_3)_2(\text{NH}), (\text{CH}_3)_3\text{N}]$  et de leurs chlorhydrates sur l'activité de l'amylase pancréatique.

Par une expérience cruciale, il démontre la justesse des vues de Bouchard sur la transformation *in vivo* des graisses en dérivés glucidiques. Déjà la simple augmentation de poids de sujets ou d'animaux, laissés à jeun, après un repas riche en lipides, en était, un sérieux argument, car elle semblait bien devoir être due à la fixation d'oxygène sur des maillons hydrocarbonés, notamment sur des groupes  $\text{CH}_2$  d'acides gras, transformés ainsi en chaînons  $-\text{CHOH}-$  de glucose ou de glycogène (\*). Pour en donner une preuve biochimique, Desgrez nourrit pendant 72 heures, à l'aide uniquement de graisses, des chiens dont la teneur du foie en glycogène avait été abaissée préalablement par une inanition complète de 66,3 gr. à 2,54 gr. et dont le glycogène musculaire était descendu au taux de 2,29 gr. 0/00. Il vit le taux de glycogène doubler dans les muscles, alors que le glycogène hépatique continuait à baisser jusqu'à 1,67 gr. : ce qui l'amena à conclure à la transformation facile des graisses en glycogène musculaire, sans participation du glycogène hépatique.

Etendant ses travaux relatifs aux échanges nutritifs sur le terrain pathologique, Desgrez poursuivit pendant plusieurs années des recherches au cours des dermatoses les plus diverses, ainsi que dans des cas de dyscrasie acide expérimentale.

(\*) Suivant l'équation classique de CHAUVEAU-BOUCHARD.



(\*) On voit que l'apport de 30  $\text{O}_2$ , soit 969 gr., n'est pas compensée par le départ de 7  $\text{CO}_2$ , qui n'équivaut qu'à 308 gr.

Dans un ordre d'idées tout différent, il faisait connaître, avec M. Balthazard, une méthode très pratique de régénération de l'air confiné, basée sur la décomposition à froid du bioxyde de sodium par l'eau. Cette réaction, très simple,  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{O}$ , fournit de l'oxygène tout en produisant la soude destinée à fixer l'acide carbonique. Le bioxyde de sodium se comporte en outre comme un oxydant énergique capable de détruire les substances volatiles et toxiques éliminées en vase clos par les organismes. Desgrez et Balthazard faisaient construire un appareil basé sur ce principe, permettant à l'homme de pénétrer sans danger dans les milieux toxiques. Comme il n'arrive que trop souvent hélas, ce dispositif fut reproduit et breveté par d'autres en Angleterre et revint même en France, pour être présenté dix ans plus tard sous le nom de Charpentier à l'Académie des Sciences !

Tout un ensemble de travaux touchant aux relations existant entre la constitution, la grandeur moléculaire des corps et leur pouvoir toxique, en particulier pour les composés dits acétoniques (acétone, acide acétylacétique, acide *p*-hydroxybutyrique), dont il démontrait sur le cobaye la double toxicité de la fonction acide et du radical propre, et pour une série de nitriles, comprenant comme têtes de file, le cyanacétylène et le sous-azoture de carbone, d'amides, d'acides aminés et d'alcaloïdes, complétaient le bagage biochimique, qui valut à A. Desgrez d'être, sans discussion, appelé par ses collègues à succéder en 1912 à Armand Gautier dans la chaire de Jean-Baptiste Dumas et de Wurtz.

Maître à son tour du Service de Chimie Médicale, le nouveau titulaire allait faire bénéficier la biochimie française d'un nouvel essor, lorsque la guerre interrompit en pleine réorganisation l'aménagement qu'il comptait donner à sa chaire.

Dégagé, par son âge, de toute obligation militaire, il se met immédiatement et tout entier au service de la Défense nationale : son laboratoire, où il groupe autour de lui d'excellents collaborateurs, ses collègues Guillemard, dont la fin prématurée fut vivement ressentie par tous ses amis, et Labat, Hemmerdinger, Savès, etc. devient un centre actif de recherches sur la protection contre les gaz toxiques. Une partie seulement des résultats acquis a pu être publiée, notamment ceux qui ont trait à la détection de l'oxyde de carbone et à sa fixation, ainsi qu'au dispositif destiné à la protection contre ce gaz ou contre l'ypérite, mais tous ceux que l'intérêt du pays obligea à demeurer secrets, les nombreuses enquêtes, suivies d'importants rapports, qu'il eût à faire comme membre de la Commission d'Etudes Chimiques de guerre, son influence personnelle qu'il n'hésitait pas à jeter dans la balance pour faire triompher le point de vue qu'il considérait comme le plus juste, une responsabilité qu'il ne refusait jamais d'engager, contribuèrent autant que les expériences multipliées dans la chambre d'intoxication montée dans le service, à assurer ce « miracle du laboratoire » qui fit aussi de nos savants durant la grande guerre les « artisans de la victoire ».

La paix retrouvée, Desgrez ne se cantonne pas dans la direction de son service de Faculté, où il est intelligemment secondé par

ses collaborateurs et ses élèves. Son patriotisme éclairé le pousse à consacrer toutes ses forces vives à l'organisation et au développement d'une de nos plus grandes richesses nationales : notre magnifique joyau de stations climatiques et hydrologiques. Il n'aura de cesse que l'Institut d'hydrologie et de climatologie, à la création duquel il avait apporté déjà tout son concours avec son ami Moureu, ses collègues d'Arsonval et Robin et M. le sénateur Astier, ne soit suffisamment doté, et que des chaires d'hydrologie médicale ne soient fondées dans toutes nos Faculté de Médecine. Lui même eût à diriger un des cinq services de cet Institut, dont il assumait en outre de 1921 à 1936 le Secrétariat général. Jusqu'à sa mort il animera ce laboratoire de biologie appliquée à l'hydrologie, auquel s'adjoint peu après un laboratoire d'hydrologie médicale, qu'il fit confier à son collaborateur et ami, le Professeur Rathery. Il fait créer en 1923, les Annales de l'Institut d'hydrologie et de climatologie, où paraîtront la plupart de ses travaux consacrés à l'étude de la composition de nos eaux minérales, de leur conservation et surtout du mécanisme biochimique de leur action. Cette partie de son œuvre se prête mal à un résumé succinct et nous ne chercherons ici qu'à en dégager l'essentiel.

Après avoir déterminé le  $p_H$  urinaire variable suivant les sujets, suivant leur régime alimentaire et leur dépense énergétique, Desgrez et Bierry montrent, en utilisant comme test l'épreuve d'ingestion d'eau de Vichy Hôpital, l'existence d'un point critique, pour lequel l'acidité apparente égale l'acidité phosphatique et est très proche de l'acidité calculée, ce qui permet de classer les sujets suivant que leurs urines ont un  $p_H$  inférieur, égal ou supérieur à 6. On peut ainsi dépister les états d'acidose, déterminer la dose-seuil dans le traitement thermal, suivre les effets de ces eaux sur l'équilibre acidobasique de l'organisme et fixer pour chaque sujet la quantité d'eau minérale appropriée.

En comparant les résultats d'analyse d'alcalinité de titration, de  $SH_2$  et de  $CO_2$  avec les déterminations de  $p_H$ , il établit, avec H. Bierry et L. Lescœur, qu'on peut différencier par leur  $p_H$  élevé les eaux sulfureuses du type Luchon, Cauteret, de celle des Alpes (Challes, Allevard, Uriage) à  $p_H$  voisin de la neutralité, et constate que ces données se superposent à celles de l'analyse chimique, en particulier au rapport 
$$\frac{\text{alcalinité}}{S^{--} + CO_3^{--}}.$$

L'étude systématique de la vitesse de diffusion de  $SH_2$  peut, dans certaines conditions, qu'il précise avec L. Lescœur et M<sup>lle</sup> S. Manjean, servir à caractériser dans les eaux sulfureuses la proportion de  $SH_2$  libre et de sulfhydrates, le  $p_H$  intervenant évidemment dans la vitesse de diffusion.

D'une ardeur au travail que rien n'a jamais pu diminuer, A. Desgrez sacrifia même les quelques courtes semaines de vacances qu'il s'accordait en été dans sa chère maison de Cintrey, afin de mieux poursuivre dans les stations, au griffon, ses recherches d'hydrologie clinique, dont il pressent toute l'importance. Seules en effet les données que l'on peut acquérir sur le métabolisme intermédiaire, grâce à l'étude des coefficients urinaires et du bilan



constituants alimentaires pour que l'animal puisse tirer un parti convenable des matériaux apportés.

Jusqu'alors l'attention des physiologistes était plutôt attirée sur l'apport quantitatif énergétique ou sur celui, qualitatif, des minima indispensables. On savait depuis longtemps qu'un minimum azoté était nécessaire à l'entretien de la vie, et même, après Rubner, Osborne et Mendel, que ce minimum physiologique ne peut être emprunté à toute substance protéique. On n'ignorait pas l'existence d'acides aminés indispensables, que les recherches de Rose devaient fixer à dix, tout au moins pour le jeune rat, ainsi que le fait que le besoin alimentaire restant ne pouvait être couvert indifféremment par les graisses ou les glucides, mais par un mélange convenable de ces deux groupes de substances. A. Desgrez montra en outre, un des premiers, que la proportion indispensable d'aliments de chaque groupe n'est pas indépendante de celle des deux autres et que les minima sont mobiles et liés entre eux (A. Desgrez et H. Bierry).

Avant que l'étude du métabolisme intermédiaire ait pu passer du plan de la chimie physiologique à celui de la biochimie cellulaire grâce aux microméthodes et aux techniques toute modernes, Desgrez avait observé que la dégradation des protéines et le catabolisme des glucides et des lipides constituaient un ensemble de phénomènes simultanés, et que cette interpénétration des métabolismes intermédiaires en faisait, dans un processus ordonné, des systèmes liés et ajustés.

La suppression ou l'apport excessif d'un des aliments de la ration peut donc amener un trouble de la nutrition tout entière, autant qu'une perturbation portant sur l'un des maillons de la chaîne de ces réactions qui se conditionnent mutuellement.

Ces considérations trouvèrent leur champ d'application le plus immédiat dans l'établissement du régime des diabétiques, et ce problème a longtemps retenu l'attention de Desgrez et de Rathery.

On sait que le manque de glucides dans le régime entraîne rapidement chez tout sujet normal l'apparition dans les urines d'acétone et de composés dits acétoniques, les acides acétylacétique et  $\beta$ -hydroxybutyrique.

Il était classique d'admettre que l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique, qui engendre l'acide acétylacétique par oxydation, puis l'acétone, par décarboxylation de ce dernier, dérivait uniquement des acides gras ou de certains acides aminés, et qu'au contraire des substances anticétogènes ayant leur source dans les dérivés des glucides ou dans d'autres aminoacides étaient nécessaires au catabolisme des composés cétogènes.

D'où la nécessité d'un certain équilibre entre ces éléments dans une ration alimentaire. Des théories biochimiques rendaient alors compte de cette interdépendance dans le métabolisme. A dire vrai ces conceptions ne sont plus regardées aujourd'hui comme suffisamment étayées par l'expérimentation, et on est obligé, d'une part, d'admettre, que l'acide acétylacétique peut avoir aussi une origine glucidique, par condensation aldolique de l'acétaldéhyde et oxydo-réduction intramoléculaire et, d'autre part, on n'écarte plus l'hypo-

thèse que les composés acétoniques s'accumulent anormalement dans le sang et l'urine, non parce que « les lipides brûlent au feu des glucides », mais peut-être aussi par ce que l'organisme consomme trop de lipides « qui doivent alimenter un foyer qui s'éteindrait faute de combustion des glucides ».

Quoiqu'il en soit, le diabétique se trouve en fait en « jeûne glucidique ».

Pour y remédier, Desgrez pose, dès 1921, avec H. Bierry et F. RATHERY, le principe des régimes équilibrés : protides, glucides et lipides doivent figurer en proportion telle que tout en satisfaisant aux équilibres azotés et cétoniques, la ration apporte un nombre convenable de calories. On prendra en pratique pour guide la limite de tolérance du sujet à l'assimilation des aliments sucrés ainsi que le seuil d'apparition des corps cétoniques urinaires.

Pour ce qui regarde l'action de l'acidose sur la nutrition du diabétique. Desgrez et Adler apportent ce fait intéressant que la dyscrasie acide expérimentale diminue le pouvoir de synthèse de l'acide hippurique par l'organisme et altère fortement les échanges nutritifs.

Ammoniurie, acidose, acidité urinaire, élimination d'acides acétylacétique et  $\beta$ -hydroxybutyrique, ont longtemps été liés les uns aux autres dans une vue étroitement entachée de linalisme. On était même enclin à penser que l'ingestion d'alcalins entraînait la disparition de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique dans l'urine, comme il fait fléchir l'acidité apparente ou ionique. Desgrez et ses collaborateurs montrèrent qu'il n'en est rien, que l'excrétion des acides céto-gènes, loin de diminuer, peut même être accrue dans des urines rendues hyperalcalines, alors que l'ammoniaque et l'acidité baissent parallèlement. Inversement le régime équilibré, qui s'est révélé comme l'agent *thérapeutique rationnel* de ce syndrome, réduit fortement la formation des corps céto-gènes, laissant subsister une excrétion ammoniacale variable. Ces auteurs furent ainsi conduits à élargir la notion d'acidose et à préconiser l'épreuve du bicarbonate de sodium, déterminant ou non une réduction nette de l'acidité urinaire, comme test d'acidose, chez certains diabétiques ou brightiques azotémiques.

Ils établirent que les proportions de corps gras devaient aussi varier suivant les sujets et qu'il existe pour chacun une quantité optimum en relation avec le taux des protides et des glucides de la ration et que la substitution au beurre, de graisses de synthèses, obtenus à partir d'acides gras à nombre impair de carbone, abaisse l'élimination de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique chez le diabétique acidotique. Le jeûne favorise chez ces malades l'assimilation des composés céto-gènes et le résultat peut-être le plus fécond de ce travail est d'avoir pu, en clinique, provoquer chez le diabétique une diminution de l'élimination du glucose et des corps dits cétoniques jusqu'à la limite atteinte au cours du jeûne, à condition de donner progressivement et sans jamais la dépasser, la quantité maximum de glucides tolérable par l'organisme. Ainsi se trouvera grandement facilité l'établissement des régimes d'où les prescriptions totales seront bannies et où l'équilibre optimum sera réalisé.

Desgrez prouve également que les divers sucres ne sont pas indifféremment interchangeables dans le régime : il existe une véritable spécificité chimique alimentaire ; l'emploi du lévulose ou de l'inuline au lieu du glucose et de l'amidon permet ainsi de prévenir ou de combattre l'élimination de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique. Il résulte aussi de ses études que la tolérance glucidique du diabétique peut encore être augmentée par l'introduction alimentaire de phosphates et de vitamines B<sub>1</sub>.

Dès la découverte de l'insuline, Desgrez, Bierry et Rathery se préoccupent de l'étude biochimique de cette hormone et de ses applications cliniques. Ils s'efforcent d'abord d'en améliorer la technique d'isolement, obtiennent, les premiers, une insuline purifiée, exempte de sels et de matières grasses, qu'ils utilisent chez l'animal et dans le traitement du diabétique. Ils étudient minutieusement ses tests d'activité, fixent sa posologie et démontrent son influence sur la meilleure utilisation des graisses.

Nous ne saurions ici être complets dans l'analyse des si nombreuses publications, dont le lecteur trouvera la liste chronologique, à la fin de cette notice. Il est d'ailleurs peu de sujets de biochimie physiologique ou pathologique qu'Alexandre Desgrez n'aborda.

Avec M. Polonovski, il proposa en 1920 une méthode de détermination globale des acides organiques non aminés de l'urine.

Avec C. Sannié, il vérifie l'action préventive et curative de l'hyposulfite de sodium sur l'intoxication par les nitriles des aminoacides.

Il étudie, avec P. Delbet, Bl. Guende et Cains, le bilan nutritif d'un certain nombre de cancéreux et attire l'attention sur la désassimilation exagérée des matières protéiques, avec une proportion remarquable de bases xanthiques, et la présence de composés indoxyliques urinaires nettement supérieure à la normale.

Recherchant l'urée dans la sécrétion salivaire, il constate qu'une action enzymatique l'hydrolyse rapidement, même en présence d'antiseptiques, mais que cependant on peut suivre dans la salive les variations cliniques de l'urémie, bien que le taux y soit toujours très inférieur à celui du plasma.

A. Desgrez et J. Meunier, décèlent la présence constante de strontium dans les coquillages et tests calcaires des mollusques et des crustacés, et établissent le rapport de cet élément au calcium dans l'eau de mer  $\left(\frac{1}{42}\right)$ .

Ils reconnaissent aussi l'existence d'ions lithium dans le sang total et dans le sérum de cheval, et mettent en évidence une certaine affinité sélective entre les composés minéraux et l'ensemble des éléments du sang. Ils remarquent en outre que l'hémoglobine présente à la suite d'une première cristallisation une adsorption marquée de potassium, ainsi que de Na, Ca, Li et de traces de Mn. Une seconde cristallisation abaisse la proportion de Mn, tandis que la dessiccation à l'air de cette oxyhémoglobine recristallisée transforme partiellement le pigment en une forme insoluble, fixant la totalité du lithium, la forme soluble a ant au contraire



retenu tout le calcium : le potassium se trouve éliminé des deux fractions.

Les auteurs décrivent un procédé d'incinération du sang et l'obtention à l'état cristallisé des sels solubles provenant du sang de cheval.

Mais ce serait altérer grandement la physionomie si captivante d'A. Desgrez que de limiter ainsi son œuvre scientifique à ses recherches originales et à son enseignement. C'était à la fois un homme actif et un homme d'action. Avec quel enthousiasme agissant s'était-il employé à faire honorer la mémoire du grand chimiste Auguste Laurent, son compatriote champenois, en lui faisant élever, grâce au comité qu'il réunit et aux fonds qu'il collecta, un monument en sa ville de Langres (29 août 1903). Il n'eut de cesse que ne fut perpétué le souvenir de son cher ami, le biologiste C. Phisalix, et il prononçait à l'inauguration de la place Césaire-Phisalix, à Moutier (Doubs), le 11 septembre 1908, un magnifique discours.

Les questions d'hygiène publique trouvèrent toujours aussi en lui un avocat persuasif et un défenseur ardent.

Et quelle prodigieuse activité ne dépensa-t-il point au service de la science française pendant les quinze années où il occupa les absorbantes fonctions de Secrétaire général de l'Association pour l'Avancement des Sciences. Son affabilité, son dévouement, la conscience avec laquelle il ne se déchargeait sur personne de l'exécution de toute sa tâche, le souci toujours si noble chez lui de l'intérêt général et de la grandeur intellectuelle et morale de notre pays, furent à la base de la réussite exceptionnelle des six Congrès, qu'il organisa à travers les principales villes de France, aussi bien que celui qu'il présida à Bordeaux en 1923.

Ce fut ensuite, pour la grande cause de nos eaux minérales, qu'à l'Institut d'hydrologie, à la Commission nationale du tourisme, dans toutes les réunions et congrès où il représentait l'hydrologie française et près des pouvoirs publics où il avait à la défendre, qu'il mena le combat jusqu'à la victoire.

Même lorsque le nouveau régime des retraites lui imposa, en 1936, d'abandonner son enseignement, il demeura fidèle à son laboratoire où il avait conservé ses collaborateurs et où son jeune fils apprenait à ses côtés à suivre son exemple. Il resta aussi assidu aux séances de l'Institut et de l'Académie de Médecine, qu'aux réunions des grandes Commissions dont il continuait à faire partie.

Ses dernières années lui apportèrent l'apaisement de sentir assuré l'avenir de tous ses enfants et la satisfaction d'en avoir déjà un nommé agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.

Et, au soir d'une vie qui fera l'orgueil de ses descendants, dans la quiétude reconfortante que donne une fidélité à un idéal qu'on n'a jamais desservi, entouré de la chaude tendresse d'une compagne aimée, du respectueux amour de ses enfants, de la caresse joyeuse de ses petits-enfants, et de l'amitié d'un demi-

siècle qui l'unissait à A. Bébal, au voisinage de qui il s'était retiré, il s'éteignait après une dernière parole d'espoir.

Le 22 janvier 1940, dans l'intimité jalouse de ceux qui le pleuraient, et le modeste appareil des paroisses de campagne, qu'il prisait si fort, il rejoignit sa fille Jeanne dans l'humble et souriant cimetière de Mennecy.

Une pareille vie ne s'arrête pas aux portes du tombeau : elle survit dans l'exemple qu'elle offre, et dans l'émulation qu'elle suscite, elle se perpétue tant par la pierre qu'elle apporte à l'édifice de la science que par la maille qu'elle trame dans la chaîne ininterrompue de cette élite qui a fait et fera la gloire de la France.

### Liste chronologique des travaux scientifiques.

- (1) BEHAL et DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1891 (8), 7, 401.  
Sur la formation de dérivés organiques dans lesquels le soufre se comporte comme élément quadrivalent.
- (2) BEHAL et DESGREZ, *C. R.*, 1892, 114, 676.  
Combinaisons des acides gras avec les carbures éthyléniques.
- (3) BEHAL et DESGREZ, *C. R.*, 1892, 114, 1074.  
Action des acides organiques sur les carbures acétyléniques.
- (4) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1892, 9 (3), 641.  
Hydratation du méthylbutylacétylène et du phénylacétylène.
- (5) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1892, 9 (3), 883.  
Sur la formation de deux acétones par hydratation des carbures acétyléniques substitués.
- (6) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1893, 11 (3), 362.  
Hydratation de l'acétylène, formation de paraldéhyde.
- (7) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1893, 11 (3), 391.  
Hydratation de l'allylène.
- (8) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1893, 11 (3), 822 et 1107.  
Nouvelles synthèses de quelques nitriles aromatiques.
- (9) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Chim. France*, 1894, 13 (3), 735.  
Synthèses du nitrile benzoïque.
- (10) A. DESGREZ, Thèse doctorat ès science, Paris, 1894 et *Ann. Phys. Chim.*, 1894, 3, (7), 209.  
L'hydratation directe des carbures acétyléniques.
- (11) A. DESGREZ, Thèse doctorat en médecine, Gauthier Villars, Paris, 1895.  
Contribution à l'étude des sérums.
- (12) Ch. BOUCHARD et A. DESGREZ, *C. R.*, 1896, 123, 969.  
Sur la composition des gaz qui se dégagent des eaux minérales de Bagnoles-de-l'Orne.
- (13) A. CHARRIN et A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1896, 49, 805 et *Arch. Physiol.*, oct. 1896.  
Action des solutions minéralisées sur l'organisme.
- (14) A. CHARRIN et A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1897, 49, 709.  
Influence de la vaccination sur l'élimination de l'urée, sur le mode de nutrition.
- (15) A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1897, 49, 940; *Traité de Pathol. génér.*, t. 3, p. 227 et 250.  
Répartition comparative, dans les divers émonctoires, de l'azote et du carbone de l'albumine élaborée.

(16) A. DESGREZ, *C. R. Soc. Biol.*, 1897, 49, 1077; *Bull. Soc. Pharm.*, 1897, 3, 345.

Sur une nouvelle méthode de dosage du carbone total.

(17) A. DESGREZ, *C. R.*, 1897, 125, 780; *Bull. Soc. Chim. France*, 1897, 19 (3), 110.

Sur la décomposition du chloroforme, du bromoforme et du chloral par la potasse aqueuse.

(18) A. DESGREZ et M. NICLOUX, *C. R.*, 1897, 125, 9735.

Recherches sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme avec production d'oxyde de carbone. — Etude de l'anesthésie par l'éther.

(19) A. DESGREZ et M. NICLOUX, *C. R.*, 1898, 126, 758 et *Arch. Physiol.*, Avril, 1898 126, 758.

Recherches sur la décomposition partielle du chloroforme dans l'organisme avec production d'oxyde de carbone. — Etude de l'anesthésie par l'éther.

(20) A. CHARRIN et A. DESGREZ, *C. R.*, 1898, 126, 596; *C. R. Soc. Biol.*, 1898, 50, 209.

Production d'une substance mucinoïde par les bactéries.

(21) A. DESGREZ et V. BALTHAZARD, *C. R.*, 1899, 128, 361.

Sur l'emploi du bioxyde de sodium dans l'étude de la fonction respiratoire.

(22) Ch. BOUCHARD et A. DESGREZ, *C. R.*, 1900, 130, 816.

Sur la transformation de la graisse en glycogène dans l'organisme.

(23) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R. Soc. Biol.*, 1900, 52, 794.

De l'influence des lécithines sur les échanges nutritifs.

(24) A. DESGREZ et V. BALTHAZARD, *C. R.*, 1900, 131, 427.

Application à l'homme de la régénération de l'air confiné au moyen du bioxyde de sodium.

(25) A. DESGREZ et V. BALTHAZARD, *C. R.*, 1901, 133, 791.

Application à l'homme de la régénération de l'air confiné au moyen du bioxyde de sodium.

(26) A. DESGREZ, *C. R.*, 1901, 132, 1512.

Influence des lécithines de l'œuf sur les échanges nutritifs.

(27) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R.*, 1902, 134, 1116.

De l'influence des lécithines de l'œuf sur le développement du squelette et du tissu nerveux.

(18) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R.*, 1902, 134, 1522.

Analyse du mode d'action des lécithines sur l'organisme animal.

(29) A. DESGREZ, *Journ. Physiol. Pathol. gén.*, 1902, 4, 661.

Etude de l'influence des lécithines sur l'organisme animal.

(30) A. DESGREZ, *C. R.*, 1902, 135, 52.

De l'influence de la choline sur les sécrétions glandulaires.

(31) A. DESGREZ, *Le spectateur de Langres*, 1903, 24, 8.

L'œuvre de Charles Laurent.

(32) A. DESGREZ et J. ADLER, *C. R.*, 1903, 137, 818 et *Id.*, 1904, 139, 944; *C. R. Soc. Biol.*, 1903, 55, 1323 et *Id.*, 1904, 56, 449.

Contribution à l'étude de la dyscrasie acide (acide chlorhydrique).

(33) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R.*, 1904, 139, 757.

Modification des échanges nutritifs dans les dermatoses.

(34) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R.*, 1904, 139, 900.

Elimination du soufre et phosphore, généralisation de l'organisme et grandeur de la molécule élaborée moyenne dans les dermatoses.

(35) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *Journ. Physiol. Path. gén.*, janvier 1905.

Etudes des échanges nutritifs dans les dermatoses.

(36) A. DESGREZ et A. ZAKY, *C. R.*, 1904, 139, 819 et *C. R. Soc. Biol.*, 1904, 57, 392.

Influence comparée de quelques composés organiques du phosphore sur la nutrition et le développement des animaux.

(37) A. DESGREZ et A. ZAKY, *Journ. Physiol. Path. gén.*, 1906, 7, 213.

Etude de l'influence de quelques composés organiques phosphorés sur l'organisme animal.

(38) A. DESGREZ, Congrès colonial 1904, Conférence sur l'alimentation aux colonies.

(39) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R.*, 1905, 140, 882 et *C. R. Soc. Biol.*, 1904, 57, 526.

Contribution à l'étude de la dyscrasie acide (acides organiques).

(40) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R.*, 1905, 140, 1487 et *C. R. Soc. Biol.*, 1905, 57, 929.

Des variations du coefficient de déminéralisation chez les animaux en état de dyscrasie acide.

(41) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R. Soc. Biol.*, 1906, 58, 616.

De l'influence du régime alimentaire sur la valeur des coefficients urologiques.

(42) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R. Soc. Biol.*, 1906, 58, 652.

De l'influence du régime alimentaire sur le poids moyen de la molécule élaborée.

(43) A. DESGREZ et J. AYRIGNAC, *C. R.*, 1906, 142, 851.

De l'influence du régime alimentaire sur la valeur des coefficients urologiques et sur le poids de la molécule élaborée.

(44) A. DESGREZ, *Dépêche Républicaine de la Franche-Comté*, 1906, 3, 19.

Discours aux obsèques de C. Phisalix.

(45) A. DESGREZ et G. SAGGIO, *C. R. Soc. Biol.*, 1907, 63, 288.

Sur la nocivité des composés acétoniques.

(46) A. DESGREZ et G. SAGGIO, Association française pour l'Avancement des Sciences, Congrès de Reims, 1907.

Sur l'acétonurie.

(47) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> Bl. GUENDE, *C. R. Soc. Biol.*, 1907, 62, 732.

Influence de la dyscrasie acide sur l'oxydation du soufre.

(48) A. DESGREZ et J. CHEVALIER, *C. R.*, 1908, 146, 89.

Action de la choline sur la pression artérielle.

(49) A. DESGREZ, *Dépêche Républicaine de la Franche-Comté*, 1908, 12/9.

Discours pour l'inauguration de la place Césaire-Phisalix.

(50) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, Association française pour l'Avancement des Sciences, Congrès de Lille 1909, p. 996.

Sur la scopolamine.

(51) A. DESGREZ et J. POSEN, *C. R., Soc. Biol.*, 1910, 68, 455.

Sur la détermination de la molécule élaborée moyenne et ses variations, dans l'organisme animal, sous l'influence des composés minéraux du phosphore.

(52) A. DESGREZ, *Arch. Parasitologie*, 1910, 14, 54.

Notice sur la vie et les travaux de Césaire Phisalix.

(53) A. DESGREZ, *C. R.*, 1911, 152, 707.

Sur la toxicité de deux nouveaux nitriles et l'action antitoxique de l'hyposulfite de sodium vis-à-vis de l'un d'eux.

(54) A. DESGREZ, *C. R.*, 1911, 153, 895.

Influence de la constitution chimique sur la toxicité des nitriles et des amides.

(55) A. DESGREZ et F. CAIUS, *C. R.*, 1911, 152, 893.

Sur les ptomaïnes des conserves de poissons et de crustacés.

(56) A. DESGREZ et F. CAIUS, *C. R. Soc. Biol.*, 1911, 71, 404.

Sur quelques causes de variation de la molécule élaborée moyenne à l'état physiologique.

(57) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R., Soc. Biol.*, 1911, 71, 129.

De l'influence du poids et de la constitution moléculaire sur la toxicité de quelques composés organiques ozotés.

(58) A. DESGREZ et E. FEUILLIÉ, *C. R.*, 1911, 158, 1007.

Sur le dosage de l'urée.

(59) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> BL. GUENDE, *C. R.*, 1911, 142, 1440.

Influence de l'acide phosphorique, des phosphates mono- et trisodiques sur les échanges nutritifs.

(60) A. DESGREZ et R. MOOG, *C. R. Soc., Biol.*, 1911 71, 717.

Nouvelle méthode de dosage de l'urée dans le sang.

(61) A. DESGREZ, P. RÉGNIER et MOOG, *C. R.*, 1911, 153, 1238.

Influence du chlorhydrate de triméthylamine sur les échanges nutritifs.

(62) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R.*, 1912, 154, 1109.

Action hypotensive de la guanine.

(63) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R. Soc. Biol.*, 1912, 72, 447.

De l'influence du poids et de la constitution moléculaire sur la toxicité de quelques composés organiques azotés.

(64) A. DESGREZ et M<sup>lle</sup> BL. GUENDE, *C. R.*, 1912, 154, 939.

Influence d'un excès de chlorure de sodium sur la nutrition et sur l'élimination rénale.

(65) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R.*, 1913, 156, 93.

Influence de la constitution des corps puriques sur leur action vis-à-vis de la pression artérielle.

(66) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, *C. R.*, 1913, 156, 823.

Influence du groupement aminé sur la pression artérielle.

(67) A. DESGREZ et G. DORLÉANS, 1913, 157, 946.

Antagonisme des propriétés de la guanine et de l'adrénaline.

(68) P. DELBET et A. DESGREZ, *Gaz. Médicale*, 1913, 84, 400.

L'élaboration azotée et les coefficients urologiques dans le cancer.

(69) P. DELBET, A. DESGREZ, M<sup>lle</sup> BL. GUENDE et F. CAIUS, *Bull. Assoc. Franç. pour étude du cancer*, 1914, 315.

Sur l'élaboration de la matière protéique et quelques coefficients urologiques chez les cancéreux.

(70) P. DELBET et A. DESGREZ, *Transaction International Congress of Med.*, 1913, publiées à Londres, 1914, Ss-Section III a, partie 2, 95.

Sur l'élaboration de la matière protéique et quelques coefficients urologiques chez les cancéreux.

(71) A. DESGREZ et R. MOOG, *C. R.*, 1914, 159, 250.

Sur une méthode de dosage de l'urée.

(72) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Pharm.*, 1915, 22, 159.

La molécule urinaire élaborée moyenne.

(73) A. DESGREZ, *Bull. Soc. Pharm.*, 1918, 25, 350.

Poissons et conserves de poissons,

(74) A. DESGREZ et A. LABAT, *Bull. Acad. Méd.*, 1919, 81, 764.

Sur un procédé de détection de l'oxyde de carbone.

(75) A. DESGREZ, *Bull. Acad. Méd.*, 1920, 84, 74.

Notice nécrologique sur Armand GAUTIER.

(76) A. DESGREZ, *Revue Scientifique*, 1920, 53, 577.

Notice sur Ch. BOUCHARO.

(77) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1920, 170, 1209.

Equilibre azoté et carence de vitamines.

(78) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1920, 171, 1393.

Equilibre azoté et hydrates de carbone de la ration alimentaire.

(79) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1920, 171, 179.

Sur l'incinération des matières organiques en vue de l'analyse des éléments minéraux qu'elles contiennent; application à l'analyse du sang.

(80) A. DESGREZ et M. POLONOVSKI, *C. R.*, 1920, 170, 1008.

Détermination globale des acides organiques non aminés de l'urine.

- (81) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. SAVES, *C. R.*, 1920, 171, 1177.  
Sur l'assainissement de l'air souillé par certains gaz toxiques.
- (82) A. DESGREZ, *Revue Scientifique*, 1921, 59, 639.  
Notice sur Armand GAUTIER.
- (83) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1921, 172, 1068.  
Ration alimentaire et vitamines.
- (84) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1921, 173, 259.  
Quelques modifications du plasma sanguin au cours du jeûne chez le diabétique.
- (85) A. DESGREZ et R. MOOG, *C. R.*, 1921, 172, 551.  
Influence de quelques bases organiques et de leur chlorhydrate sur l'activité de l'amylase pancréatique.
- (86) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. LABAT, *C. R.*, 1921, 172, 342.  
Sur l'emploi de polysulfures alcalins pour neutraliser certains gaz toxiques.
- (87) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. HEMMERDINGER, *C. R.*, 1921, 173, 186.  
Sur la fixation de l'oxyde de carbone dilué et entraîné par un courant d'air.
- (88) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD et A. HEMMERDINGER, *C. R.*, 1921, 173, 616.  
Sur la protection individuelle contre l'oxyde de carbone, réactif et appareil.
- (89) A. DESGREZ, H. GUILLEMARD, A. SAVES, A. LABAT et A. HEMMERDINGER, *Chimie et industrie*, 1921.  
Recherches sur la protection contre quelques gaz toxiques.
- (90) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1922, 87, 276.  
Le lévulose dans le traitement du diabète.
- (91) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1922, 88, 167.  
Le lévulose dans le traitement du diabète.
- (92) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 174, 1576.  
Régime équilibré et acidose diabétique.
- (93) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 175, 117.  
Etat d'acidose, méthode d'épreuve et traitement.
- (94) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 175, 586.  
Diabète, acide  $\beta$ -oxybutyrique et lévulose.
- (95) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1922, 175, 1252.  
Sur un mode d'action des eaux thermales de Vichy utilisées aux griffons.
- (96) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R. Soc. Biol.*, 1922, 86, 245.  
Diabète et acidose.
- (97) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1923, 89, 25.  
L'acidose du jeûne hydrocarboné et l'acidose diabétique; rôle du lévulose.
- (98) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1923, 86, 424.  
Insuline, lévulose, traitement diététique du diabète.
- (99) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1923, 176, 1833.  
Action de l'insuline sur la glycémie et sur l'acidose.
- (100) A. DESGREZ et H. BIERRY, *C. R.*, 1923, 177, 143 et *Paris Médicale*, 1923, 47, 353.
- (101) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1923, 177, 795.  
Utilité de la vitamine B et du lévulose dans la cure par l'insuline.
- (102) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R., Soc. Biol.*, 1923, 99, 473 et *Paris Médical*, 1923, 49, 201.  
Sur quelques modalités d'action de l'insuline.
- (104) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1923, 176, 608.  
Sur les éléments minéraux du sang.
- (104) A. DESGREZ, Discours d'ouverture au Congrès de l'A. F. A. S., Bordeaux, 1923.

(105) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1924, 91, 407.

Sur un mode de titration de l'insuline.

(106) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY; *C. R.*, 1924, 178, 1771 et *Presse Médicale*, 1924, 5, 11.

Les corps gras dans la ration du diabétique.

(107) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *C. R.*, 1924, 178, 2028.

Sur un mode de différenciation des eaux sulfureuses.

(108) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, 1924, 178, 2218.

Relation entre les variations de  $pH$  des eaux sulfureuses et leurs transformations à l'air.

(109) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *Ann. Inst. Hydr.*, 1924, 2, 247.

Contribution à l'étude des eaux sulfurées.

(110) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. gén. Thérap.*, 1924, 175, 97.

Sur un mode de titration de l'insuline.

(111) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1925, 93, 478 et *Bull. gén. Thérap.*, 1925, 176, 200.

Les doses d'insuline, leurs effets physiologiques et thérapeutiques.

(112) A. DESGREZ, *Bull. Acad. Méd.*, 1925, 93, 552.

Compte rendu du IV<sup>e</sup> Congrès de thalassothérapie.

(113) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *C. R.*, 1925, 180, 705.

Globules sanguins et réserve alcaline.

(114) A. DESGREZ et R. VICARIO, *C. R.*, 1925, 180, 886

Sur le dosage du carbone dans les substances organiques.

(115) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *C. R.*, 1925, 180, 1554.

Phosphates inorganiques et hypoglycémie insuline.

(116) A. DESGREZ, R. MOOG et M<sup>lle</sup> L. GABRIEL, *C. R.*, 1925, 181, 755.

Sur les variations de quantités des substances azotées, en particulier de l'urée, contenue dans la salive.

(117) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1925, 181, 1029.

Sur les éléments minéraux associés à l'oxyhémoglobine du sang de cheval.

(118) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *Ann. Inst. Hydr.*, 1925, 3, n° 2,

Mode de présentation et discussion des résultats tirés des analyses d'urine au cours des épreuves d'hydrologie clinique. Application à l'eau de Vichy.

(119) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. P. FROMENT, *Bull. Acad. Méd.*, 1926, 96, 249 et *Bull. gén. Thérap.*, 1926, 177, 448.

L'insuline est-elle un agent curateur du diabète ?

(120) A. DESGREZ, F. RATHERY et L. LESCŒUR, *Bull. Acad. Méd.*, 1926, 96, 482.

Contribution à l'étude des eaux bicarbonatées calciques, considérées comme éliminatrices d'acide urique.

(121) A. DESGREZ, H. BIERRY et L. LESCŒUR, *C. R.*, 1926, 182, 1112.

Sur la fixation d'hydrogène sulfuré dans le sang.

(122) A. DESGREZ, L. LESCŒUR et M<sup>lle</sup> S. MANJEAN, *C. R.*, 1926, 183, 537 et *Ann. Inst. Hydr.*, 1926, 4, n° 4.

Influence d'un courant de gaz Inerte sur la décomposition des eaux sulfurées : application aux eaux minérales.

(123) A. DESGREZ, L. LESCŒUR et M<sup>lle</sup> S. MANJEAN. *C. R.*, 1926, 183, 1244.

Influence de la réaction ionique sur la décomposition des eaux sulfurées par un courant de gaz inerte ; applications hydrologiques.

(124) A. DESGREZ et J. MEUNIER, *C. R.*, 1926, 183, 689.

Recherche et dosage du strontium dans l'eau de mer.

(125) A. DESGREZ, *Bull. gén. Thérap.*, 1926, 177, 294.

Les causes d'erreur dans les essais thérapeutiques et dans les recherches de contrôle.

(124) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. Acad. Méd.*, 1927, 97, 183.  
Insuline; test d'activité et posologie.

(127) A. DESOREZ et H. BIERRY *C. R.*, 1927, 184, 1991.

Variations avec les régimes dans l'élimination du carbone urinaire chez les diabétiques.

(128) A. DESGREZ, H. BIERRY et F. RATHERY, *Bull. gén. Thérap.*, 1927, 178, 56.

L'insuline; tests d'activité; posologie.

(129) P. RÉGNIER et A. DESGREZ, *C. R.*, 1929, 189, 420.

Etude expérimentale de l'action de l'eau d'Evian dans les néphrites provoquées.

(130) A. DESGREZ, *Revue Scientifique*, 1929, 67, 674.

Notice sur Ch. MOUREU.

(131) A. DESOREZ, F. RATHERY et L. LESCŒUR, *Bull. Acad. Méd.*, 1930, 104, 141.

Contribution à l'étude de la cure de Vichy.

(132) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. GIBERTON, *Bull. Acad. Méd.*, 1930, 103, 381 et *Bull. gén. Thérap.*, 1930, 181, 246.

La cure d'Evian.

(133) A. DESGREZ, F. RATHERY et L. LESCŒUR, *Bull. gén. Thérap.*, 1930, 181, 385.

Contribution à l'étude de la cure de Vichy.

(134) A. DESOREZ et L. LESCŒUR, *Presse thermale et climatique*, 1930, 71, 480.

Notions relatives à l'équilibre acido-basique en hydrologie et en hydrobiologie.

(135) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. GIBERTON, *Bull. Acad. Méd.*, 1931, 105, 71 et *Bull. gén. Thérap.*, 1931, 182, 49.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel.

(136) A. DESGREZ, F. RATHERY et R. WOLFF, *Bull. Acad. Méd.*, 1932, 107, 1005 et *Presse thermale et climatique*, 1932, 73, 592.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel. Recherches sur l'action de l'eau de la source Hépar.

(137) A. DESGREZ, F. RATHERY et R. WOLFF, *Bull. gén. Thérap.*, 1932, 183, 396, et *Presse thermale et climatique*, 1932, 73, 592.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel. Recherches sur l'action de l'eau de la source Hépar.

(138) A. DESOREZ, F. RATHERY et L. LESCŒUR, *Ann. Inst. Hydr.*, 1932, 8, 1.

Contribution à l'étude de la cure de Vichy.

(139) A. DESGREZ, F. RATHERY et A. GIBERTON, *Ann. Inst. Hydr.*, 1932, 81, 131.

Les cures de diurèse d'Evian et de Vittel.

(140) A. DESGREZ, F. RATHERY et R. WOLFF, *Bull. Acad. Méd.*, 1933, 108, 554; *Bull. gén. Thérap.*, 1933, 184, 154 et *Ann. Inst. Hydr.*, 1933, 9, 1.

Contribution à l'étude de la cure de Vittel. Action de l'eau de la source Hépar chez les hépatiques.

(141) A. DESGREZ et C. SANNIÉ, *C. R. Soc. Biol.*, 1934, 115, 119.

Sur l'intoxication par les nitriles des aminoacides. Protection par l'hyposulfite de sodium.

(Mérignac, 1940. Michel POLONOVSKI.)



## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

---

SÉANCE DU VENDREDI 24 MAI 1940.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

### ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

Le budget de 1939 est mis aux voix et adopté à l'unanimité.

### ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres :

MM. BIGLER, DELORME, GARNAL, VAN NIEUWENBURG et WENGER,  
CENTRE NATIONAL D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES DES INDUSTRIES  
AGRICOLLES.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M<sup>lle</sup> DALTROFF (Lyse), Ingénieur I. C. P., Licenciée ès sciences ;  
M. COGAN (Matus), Ingénieur I. C. S., Docteur de l'Université de  
Paris, Soldat au bataillon d'instruction du génie n° 2 ; présentés  
par MM. GAULT et PRÉVOST.

Les plis cachetés suivants ont été déposés ; n° 828 et 824 par  
M. A. CHRÉTIEN (1<sup>er</sup> mai), n° 825 par M<sup>me</sup> MATHIEU-LÉVY (18 mai),  
n° 826 par MM. DUCASSR, BOURDIOL et CALCAGNE (5 mai).

La Société a reçu les ouvrages suivants :

*Rapport sur les travaux de 1939, de l'Institut National des mines  
à Frameries-Paturages (Belgique), par A. BREYRE, Directeur, Imp.  
R. Louis, Bruxelles, 1940.*

*La organizacion de higiene de la Sociedad de las Naciones y la  
unification de las farmacopéas, par le Dr F. CIGNOLI, Rosario, 1940.*

M. DELÉPINE expose la « *Recherches et le dosage des éléments  
autres que C, H, N et O dans des composés organiques* ».

M. G. VAVON fait une communication « *Sur le magnésien du  
chlorhydrate de pinène et les acides camphane-carboniques* ».

M. Ch. PRÉVOST communique sur « *La déshydratation des alcools  
éthyléniques linéaires.* ».

SÉANCE DU VENDREDI 8 NOVEMBRE 1940.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Le Président annonce le décès de M. R. DELÉTANG, Pharmacien lieutenant, chef de laboratoire à l'Hôpital Saint-Louis, Directeur technique des Laboratoires A. BAILLY, tombé au champ d'Honneur le 19 juin 1940.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : n° 827 (26 juin) par M. R. LOISY, et n° 828 (24 octobre), par MM. BOUGAULT et CHABRIER.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

*Contribution à l'étude du chlorure de nitrosyle. Recherches sur la formation de composés chlorés, nitrosés et nitroschlorés. Oxydation par le chlorure de nitrosyle.* Thèse de doctorat ès sciences physiques de R. PERRON, Paris 1939.

Le Président donne la parole à M. COURTOIS pour deux communications effectuées aux noms de MM. P. FLEURY et J. COURTOIS.

*Recherches sur le diosephosphate. I. Son oxydation en acide phosphoglycolique, préparation et quelques propriétés de cet acide ;*  
par MM. P. FLEURY et J. COURTOIS.

L'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique ou diosephosphate  $\text{PO}_3\text{H}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , oxydé par l'iode en présence de carbonate de sodium, donne l'acide phosphoglycolique  $\text{PO}_3\text{H}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  isolé et caractérisé sous forme de sel barytique hydraté. Nous fournissons quelques précisions sur les propriétés de l'acide phosphoglycolique, en particulier sur son hydrolyse par les phosphatases.

*Recherches sur le diosephosphate. II. Hydrolyse chimique et diastatique ;* par MM. FLEURY et Jean COURTOIS.

Les esters monoorthophosphoriques des alcools saturés et des polyols sont des corps très résistants à l'action des acides dilués et pratiquement inattaquables par les alcalis dilués. Les triosephosphates, esters phosphoriques de l'aldéhyde glycérique et de la dioxyacétone, sont par contre hydrolysés assez facilement par les acides dilués et décomposés très rapidement par les alcalis dilués.

Nous avons étudié le comportement de leur homologue inférieur, le diosephosphate ; nous montrons qu'il est facilement hydrolysé par les acides dilués à une vitesse qui se rapproche de la vitesse d'hydrolyse des triosephosphates, mais, tandis que ces derniers sous l'action des acides dilués, donnent de l'acide phosphorique et

du méthylglyoxal (et non pas l'aldéhyde glycérique ou dioxycétone), le diosephosphate libre de l'acide phosphorique et de l'aldéhyde glycolique. L'hydrolyse acide du diosephosphate et son hydrolyse diastasique par la phosphatase d'amande donnent les mêmes produits.

La soude diluée libère lentement et partiellement l'acide phosphorique du diosephosphate qui est beaucoup moins alcalinolabile que les triosephosphates.

---

SÉANCE DU VENDREDI 13 DÉCEMBRE 1940.

*Présidence de M. HACKSPILL, Vice-Président.*

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. MANE (Gabriel), Chimiste. Bar-sur-Loup, près Grasse (Alpes-Maritimes), présenté par MM. DELAËY et CHAMPETIER.

M. PERREU (Jean). Docteur ès sciences physiques, 15, rue Dupin, à Paris (6<sup>e</sup>), présenté par MM. PASCAL et AMIEL.

Le Président annonce la mort du P<sup>r</sup> E. TASSILLY et le Secrétaire général lit la notice suivante qu'il a rédigée en cette circonstance :

Le mardi 12 novembre est décédé le P<sup>r</sup> honoraire E. TASSILLY de la Faculté de Pharmacie de Paris. Né à Paris le 5 décembre 1867, ancien ingénieur de l'Ecole de physique et de Chimie industrielles (promotion 1887), pharmacien et docteur ès sciences physiques, il fut notamment assistant de Marcellin Berthelot (1890 à 1895) et il exerça pendant trente ans les fonctions de Chef de travaux pratiques de Chimie organique à l'Ecole qui l'avait initialement formé. Nommé agrégé de physique près la Faculté de Pharmacie en 1904, il y enseigna d'abord la minéralogie et fut titularisé en 1927 dans la chaire de physique qu'il occupa jusqu'à sa retraite en 1937.

Mobilisé le 3 août 1914 avec le grade de capitaine, notre collègue fit la campagne de l'Yser au 74<sup>e</sup> R. I. T. et obtint la croix de guerre à l'ordre du régiment en 1916, lorsqu'il fut détaché à l'Inspection des études et expériences chimiques au service de la protection collective. Chef de bataillon et Chevalier de la Légion d'Honneur en 1918, il reçut la rosette d'officier en 1932.

En chimie minérale, E. TASSILLY a repris l'étude des sels basiques, cherchant à obtenir les oxybromures et les oxyiodures des métaux alcalins et ceux de la série magnésienne non encore signalés ou complétant l'histoire des sels insuffisamment étudiés. Au centre de la thermochimie à l'époque, il détermina diverses constantes thermiques des principaux composés obtenus. Ce fut le sujet de sa thèse de doctorat récompensée par l'Académie des Sciences qui lui attribua une partie de la Fondation Cahours. Il s'est également intéressé au nickelage de l'aluminium : le procédé qu'il a décrit

avec J. Canac donne un aluminium nickelé très satisfaisant au point de vue des emplois ultérieurs du métal.

Au moyen du spectrophotomètre, il étudia l'absorption du sulfo-cyanure ferrique et indiqua les conditions pour que le dosage du fer soit possible par ce procédé; il examina à cette occasion les actions perturbatrices que peuvent amener les autres ions dans le cas des eaux d'alimentation. Par la même méthode, il proposa le dosage du cuivre à l'état de ferrocyanure dans les conserves alimentaires dites reverdies c'est-à-dire additionnées de sulfate cuivrique sous la réserve que les légumes ou fruits n'en renferment finalement pas plus de 120 mg. par kilogramme de produit égoutté. Plus tard, il tenta avec Savoire de doser par spectrophotométrie les nitrites et les nitrates dans les eaux et au moyen de la diphénylamine. Enfin, c'est encore à l'aide du spectrophotomètre qu'il étudia le processus de la diazotation de quelques amines.

L'étude des produits naturels a retenu son attention. Une alcoololyse de la cire du Japon lui permit de confirmer l'existence de ses constituants principaux, la palmitine et l'acide palmitique, ainsi que de l'acide japonais  $C_{14}H_{38}(CO_2H)_2$  et de ses deux homologues inférieurs; il en isola en outre de l'acide pélagonique, un acide  $C_{15}H_{30}O_2$  et des traces des acides stéarique et oléique. Dans une graminée des marécages du Niger moyen, le Bourgou (*Panicum stagnium*), il a mis en évidence une proportion de 10 0/0 de saccharose et 7 0/0 de sucres réducteurs ainsi que la présence d'émulsine. Avec Leroide, il a montré que l'arsenic était un constituant normal des Algues marines et que la soude brute obtenue autrefois à partir des laminaires conservait la totalité de cet élément existant dans la matière première. Il a aussi indiqué un procédé de dosage de la caféine dans le café et a examiné les propriétés de ce composé sur lesquelles les auteurs ne semblaient pas être d'accord. Notons encore des analyses immédiates des résines du caoutchouc dit Bornéo mort, de l'essence d'ylang-ylang de la Réunion.

En Chimie organique de synthèse, on doit à E. TASSILLY en collaboration avec Leroide, une étude des éthers méthyliques iodés de la pyrocatechine, et avec Penau et Roux des observations intéressantes sur la préparation du nickel carbonyle.

La plupart des mémoires sur les questions rappelées ainsi très brièvement ont été publiés dans notre *Bulletin*.

Indépendamment de nombreuses revues sur des sujets d'actualité, E. TASSILLY a publié plusieurs ouvrages parmi lesquels : L'atmosphère terrestre (1898). Les propriétés physiques des alliages métalliques (1904). Le caoutchouc et la gutta-percha (1911.) Membre de la Société des Parisiens de Paris, il fit paraître une plaquette très appréciée intitulée « La Bièvre et les Gobelins ».

Esprit enjoué, familier avec son entourage, il s'est voué à des générations d'ingénieurs-chimistes et de pharmaciens qui lui doivent une partie de leur initiation professionnelle. Les dernières fleurs déposées sur son cercueil étaient un faible gage de leur gratitude à l'égard de leur ancien Maître.

La Société Chimique de France prie la famille du P<sup>r</sup> E. TASSILLY, d'agréer l'expression de ses sentiments très attristés.

M. le chanoine PALFRAY présente un fascicule édité par *Science et Industrie* (supplément à la revue « *Mécanique* »). « *La technique des Industries du pétrole.* »

Dans une causerie très vivante, fortement documentée et illustrée de nombreuses projections, M. DELÉPINE expose « *l'histoire de l'acide racémique et du mot racémique* ». Cette conférence qui intéressa vivement l'auditoire fut longuement applaudie.

M<sup>me</sup> RAMART, en son nom et celui de M. MARTYNOFF, communique sur « *la structure et l'absorption des dérivés de l'acridine* ».

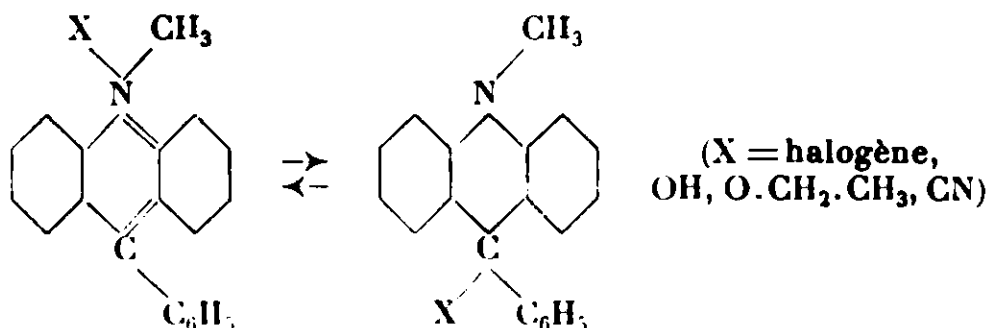
Si l'acridine et certains de ses dérivés ont été chimiquement très étudiés en vue de leurs applications (colorants, produits thérapeutiques), les formules par lesquelles on doit les représenter sont encore très discutées et leurs transpositions intramoléculaires sont mal connues. Les recherches faites, afin de préciser leurs structures par l'examen de leurs spectres d'absorption, sont très rares et n'ont aucun caractère de généralité.

Dans cette communication, il ne sera question que de l'acridine et de ses dérivés de substitution sur le carbone en méso et d'addition sur l'azote. La connaissance des formules que l'on doit attribuer à ces composés et de leurs possibilités d'isomérisation est indispensable si l'on veut pouvoir discuter utilement la structure des colorants acridiniques, puisqu'ils constituent les substances de base de ces colorants.

Nos recherches ont porté sur la détermination de l'absorption de l'acridine, de la phénylacridine, et des dérivés du N-méthylphénylacridinium (sels, base, alcoolate, nitrile).

Les résultats obtenus nous ont non seulement permis de préciser la structure de ces substances, mais encore de montrer, pour la première fois, que tous les dérivés du phénylacridinium (base, alcoolate, nitrile) se trouvent, en solution, sous deux formes isomères transformables l'une en l'autre réversiblement. Les proportions respectives des formes en présence dépendent à la fois du solvant, de la concentration, du  $p_H$ ,... et aussi de la nature de l'atome ou du radical dont la migration accompagne le changement de forme.

En adoptant les formules organiciennes classiques qui rendent parfaitement comptes des phénomènes observés, cet équilibre peut être représenté par le schéma :



M. WILLEMART, au nom de M. DELÉPINZ et au sien, fait une communication sur « *le dédoublement optique de l'acide epoxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 et ses dérivés* ».

L'acide epoxy-2.6 heptène-3 carboxylique-3 a été dédoublé au moyen de son sel d'éphédrine en ses antipodes optiques : les acides actifs cristallisent anhydres sous forme de bâtonnets fondant à 95-96° et ont un pouvoir rotatoire de  $[\alpha]_D = +236^{\circ},3$  et  $[\alpha]_D = -234^{\circ},8$  dans le chloroforme.

Par hydrogénation de ces acides actifs, on obtient les acides actifs epoxy-2.6 heptane-carboxylique-3 (F. 72°  $[\alpha]_D = +18^{\circ},8$ ).

Par isomérisation sous l'influence du Nickel-Raney, ces acides donnent les acides actifs epoxy-2.6 heptène-2 carboxylique-3 (F. 121°,  $[\alpha]_D = +253^{\circ},5$ ,  $[\alpha]_D = -259^{\circ}$  dans le chloroforme).

Par saturation de la double liaison par l'acide hypobromeux on obtient des acides actifs bromés-hydroxylés (F. vers 20° avec décomposition  $[\alpha]_D = +88^{\circ},5$  et  $[\alpha]_D = -88^{\circ},6$  Voir *Comptes Rendus*, t. 211, p. 153-155 et p. 313-316 (1940).

---

#### SÉANCE DU VENDREDI 10 JANVIER 1941.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Sont nommés Membres de la Société :

M<sup>lle</sup> DALTROFF et M. COGAN.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. BALATRE (Paul), Professeur agrégé à la Faculté de Médecine et de Pharmacie, 1, rue Jean-Bart, Lille (Nord), présenté par MM. FLEURY et SCHUSTER.

M. RIVIÈRE (Charles), 17, rue Faraday, Paris (17°), présenté par MM. VAVON et G. DUPONT.

La Société a reçu la Thèse de Doctorat de l'Université de Paris de M. Alexandre HALASZ : *Déshydrogénation catalytique des alcools en phase liquide au moyen du nickel réduit*.

Le Président a le regret de faire part du décès de notre collègue Jacques BANCELIN, Membre à vie de notre Société.

M. ROVIRA, au nom de M. PALFRAY et au sien, communique sur *l'identification des nitriles par hydrolyse au moyen de la potasse diéthylène glycolique ou glycérolique*.

L'hydrolyse d'un nitrile au moyen de la potasse diéthylèneglycolique ou glycérolique nous permet d'obtenir l'acide correspondant, de l'isoler et de le caractériser soit par son point de fusion,

soit s'il est liquide par un dérivé cristallisé. On peut opérer sur de très petites quantités.

Si le nitrile est mélangé à d'autres corps facilement saponifiables tels que acides, esters, phénols, etc., la méthode s'applique encore à condition de soumettre le mélange à une saponification préalable par la potasse alcoolique pour se débarrasser de ces produits. Le nitrile résiduel est soumis à l'hydrolyse ci-dessus.

Il en résulte la possibilité d'identifier le nitrile dans une huile essentielle.

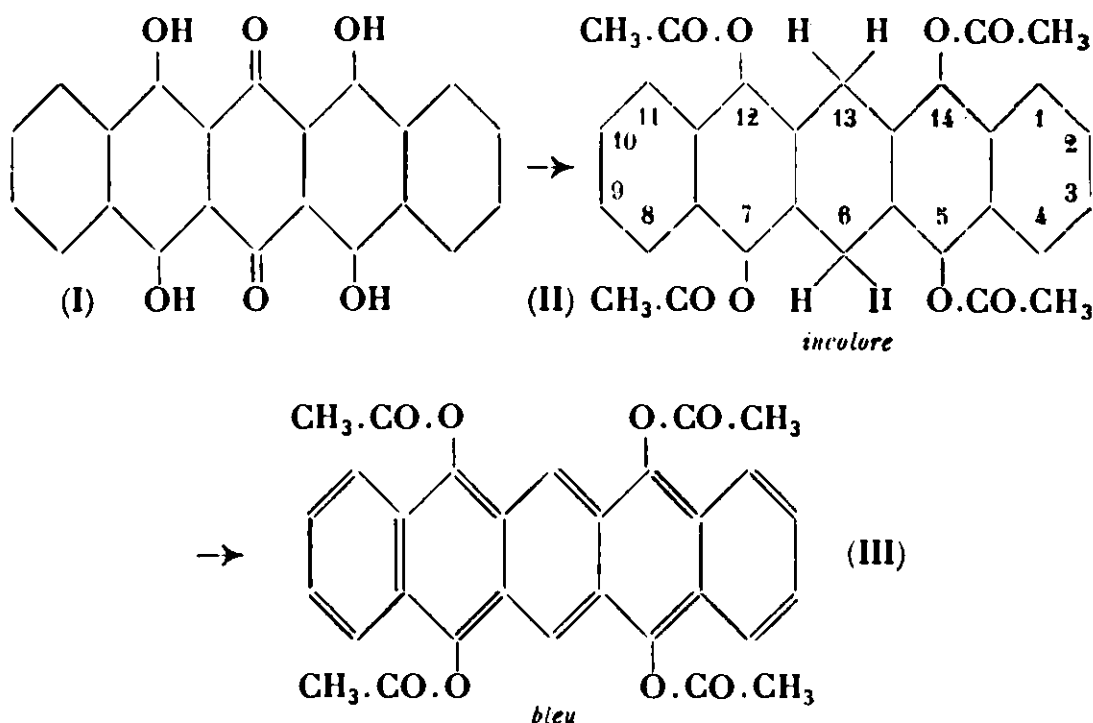
C'est aussi une excellente méthode de préparation des acides à partir des nitriles.

M. Ch. MARSCHALK expose ses recherches dans la série du pentacène.

Dans un travail antérieur (*Bull.* (5) 4, T. 4, 1550, 1545 (1937)) l'auteur a démontré que la réduction acétylante de la pentacène quinone 6.13 et celle de son dérivé tétra-oxhydrillé (I) aboutissaient, de façon inattendue, à l'élimination complète de l'oxygène de la fonction quinonique.

La première est transformée en dihydro-6.13-pentacène, la deuxième en une substance presque incolore qui avait été provisoirement désignée comme produit C.

Cette dernière a pu être identifiée depuis avec le tétra-acétoxy-dihydro-pentacène (II).



Quoique décrite comme tétracétoxy-pentacène dès 1927, sa constitution exacte de dihydrure a seulement été mise en évidence en 1940 par E. Clar (*Ber.* t. 73, p. 409).

Selon les prévisions de ce chercheur, le tétra-oxypentacène correspondant devrait être un corps bleu ou bleu vert, caractérisé par une grande réactivité, grâce à ses positions méso-actives, mais il estime que selon toute probabilité de pareilles substances ne seraient pas stables.

L'auteur a trouvé que le tétracétate du dihydro-tétra-oxypentacène incolore (produit C) ainsi que le soi-disant tétracétoxypentacène de Seka et Sekora (*Monatshefte.*, t. 47, p. 519) se laissent facilement déshydrogérer par simple ébullition prolongée de leur solution nitrobenzénique. Le produit de déshydrogénation (très vraisemblablement le tétra-acétoxy-5.7.12.14-pentacène) (III) cristallise en beaux prismes noir bleu.

Sa solution trichlorobenzénique violet bleu a un spectre analogue à celui du pentacène, mais décalé vers le rouge  $\lambda = 610$  ; 564 ; 523  $m\mu$  (diffuse) (pentacène  $\lambda = 580$  ; 537 ; 498  $m\mu$ ). Ses solutions sont photooxydables et rapidement décolorées par l'anhydride maléique.

Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec dégagement d'acide sulfureux, la solution verte coulée dans l'eau donne un précipité bordeaux violacé de dioxy-5.14-pentacène-quinone-7.12.

On ne connaît jusqu'à présent que quelques rares produits de substitution véritables du pentacène, caractérisés par les positions méso-actives de l'hydrocarbure fondamental.

Le nouveau produit décrit est le premier dérivé d'un véritable pentacène oxhydrilé qui ait été préparé.

D'autres applications de la méthode décrite pour la préparation d'acènes substitués peuvent être envisagées.

---

### Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

---

SÉANCE DU 5 DÉCEMBRE 1940.

*Présidence de M. QUÉLET, Président.*

*Renouvellement du bureau.*

Le bureau de la section pour 1941 est ainsi constitué.

*Président : M. LABAT.*

*Vice-Président : M. GÉNEVOIS.*

*Secrétaire : M. MESNARD.*

*Sur les polymères de l'isobutanol ;  
par M. R. QUÉLET et M<sup>lle</sup> G. SICARD.*

Un seul polymère de l'isobutanol est signalé dans la littérature chimique : il s'agit d'un corps solide, fondant à 59°, préparé pour



la première fois par Barbaglia (1), en 1872, par action du chlore sur l'aldéhyde isobutyrique et considéré par cet auteur comme répondant à la formule  $(C_4H_8O)_3$ .

Par la suite, différents chimistes ont obtenu et décrit ce corps (2), mais il semble que tous s'en soient tenus, quant à son degré de condensation, à l'affirmation de Barbaglia et on continue à le désigner sous le nom d'aldéhyde para-isobutyrique.

Si on compare le point de fusion de ce composé à ceux des para-aldéhydes dérivant de l'éthanal, du propanal et du butanal normal, on est frappé par l'écart inexplicable qui se manifeste; le corps envisagé fond à  $59^\circ$  alors que tous les autres sont liquides à la température ordinaire. Le prétendu para-isobutanal se rapproche beaucoup plus des polymères du type méta qui, eux, sont solides et dont les points de fusion sont  $246^\circ$  pour le méta-éthanal,  $180^\circ$  pour le méta-propanal et  $173^\circ$  pour le méta-butanal normal.

Ayant obtenu, d'autre part, un polymère liquide répondant à la formule  $(C_4H_8O)_3$  et qui nous semblait être le véritable para-isobutanal, nous avons été amenés à reprendre l'étude du composé obtenu par Barbaglia.

Ce dernier se prépare très facilement en agitant à  $0^\circ$  l'aldéhyde isobutyrique avec de l'acide phosphorique. Après purification par cristallisation dans l'alcool, on l'obtient sous forme d'aiguilles soyeuses fondant, comme l'indique la littérature, à  $59^\circ$  et bouillant à  $194^\circ$  en subissant une dépolymérisation importante.

La détermination de sa masse moléculaire par cryométrie nous a fourni les résultats suivants :

| Solvant                     | Benzène        | Phénol | Nitrobenzène        | Thymol              |
|-----------------------------|----------------|--------|---------------------|---------------------|
| Masse moléculaire trouvée . | 70             | 81     | 221                 | 376                 |
| Calculé.....                | $C_4H_8O : 72$ | 72     | $(C_4H_8O)_2 : 216$ | $(C_4H_8O)_3 : 360$ |

En passant en dissolution, ce corps est donc susceptible de subir des modifications moléculaires profondes; si ces mesures ne nous permettent pas de fixer son degré de polymérisation, elles nous montrent, par contre, que nous sommes en présence d'un polymère du type méta-aldéhyde. Ces derniers en effet, qu'il s'agisse du méta-éthanal, du méta-propanal ou du méta-butanal normal présentent ce phénomène, tandis que les polymères para se retrouvent toujours dans ces mêmes solvants sous forme de trimères.

### *Préparation d'un para-isobutanal.*

Nous avons obtenu un corps présentant tous les caractères d'un para-isobutanal en saturant à  $0^\circ$  l'aldéhyde isobutyrique par du gaz chlorhydrique et en traitant par du méthylate de sodium, le produit obtenu, préalablement débarrassé de l'excès d'acide chlorhydrique par un léger chauffage dans le vide.

(1) BARBAGLIA, *Ber.*, 1872, 5, 1052.

(2) MARKOWNIKOW et DEMSTCHENKO *Ber.*, 1873, 6, 1176. — FOSSEK, *Monatsh.*, 1881, 2, 616. — FRANCKE et POLLITZER, *Monatsh.*, 1913, 34, 804.

Par distillation sous pression réduite, on isole, avec un rendement de 50 0/0, un liquide à odeur agréable, présentant les constantes suivantes :

$$E_{b,17} : 94^{\circ}, \quad d_4^{17} = 0,932, \quad n_D^{17} = 1,4329,$$

*Analyse.* — Trouvé : C, 66,2 ; H, 11,3. — Calculé pour  $(C_4H_8O)_n$ , C, 66,7 H 11,1,

Des eryoscopies effectuées dans différents solvants donnent des résultats concordants :

*Masse moléculaire.* — Trouvé, (benzène) : 221-218-220 ; (nitrobenzène) : 219 ; (thymol) : 223 ; calculé pour  $(C_4H_8O)_3$  : 216.

Enfin, en admettant la formule hexagonale habituellement adoptée pour les para-aldéhydes, on a : R. M. calculée : 60,34 ;

$$-\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d} = 60,15.$$

Chauffé en présence d'une trace d'acide sulfurique, ce corps se dépolymérise et redonne l'isobutanol.

On ne peut, dans la préparation de ce composé, remplacer le méthylate de sodium par l'éthylate ou par la potasse alcoolique ; en traitant par ces réactifs le produit provenant de l'action du gaz chlorhydrique sur l'isobutanol, nous avons obtenu, avec de faibles rendements, des produits à point d'ébullition plus élevé et dont la constitution n'a pas encore été déterminée.

---

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

### N° 1. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines; par M. Panos GRAMMATICAKIS.

(22.12.1939.)

L'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des oximes, O-benzyl-oximes et N-benzyl-imines des arylaldéhydes et des cétones mixtes a montré que :

1° Les oximes et leurs dérivés O-benzylés possèdent des spectres d'absorption sensiblement identiques, à une faible différence près dans la position des bandes;

2° Les oximes et les N-benzyl-imines absorbent dans la même région spectrale et la forme de leurs courbes présente une certaine analogie;

3° Les spectres d'absorption des oximes et des O-benzyl-oximes du benzaldéhyde et de la propiophénone changent d'une façon importante par la substitution d'un H en ortho sur le noyau par un groupe  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$ , les substitutions en méta et para étant en général sans grande influence.

L'irradiation U. V. des oximes et de leurs dérivés, en vue de provoquer une stéréomutation, a fourni des résultats positifs seulement dans le cas des deux oximes stéréoisomères de l'o-méthylbenzaldéhyde pour lesquelles a été observée une stéréomutation réversible.

L'examen des modifications que subit le spectre d'absorption dans l'U.-V. moyen du chromophore complexe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{NH}$  par le remplacement des divers H par différents radicaux, m'a conduit à étudier les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones aromatiques des types  $\text{Ar}\cdot\text{CHO}$  et  $\text{Ar}\cdot\text{CO}\cdot\text{R}$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ) avec les bases  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\cdot\text{NH}_2$  et quelques-uns de leurs dérivés.

Dans un mémoire précédent, j'ai étudié les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones précédentes avec les dérivés de l'hydrazine couramment utilisés pour l'identification de ces corps carbonylés, c'est-à-dire la phénylhydrazine et la semicarbazide; je n'ai pas utilisé l'hydrazine elle-même, les hydrazones étant des corps très difficilement accessibles à l'état optiquement pur.

Le présent mémoire sera consacré à l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des oximes des aldéhydes et des cétones employés dans l'étude précédente ainsi que des dérivés O-benzylés de ces oximes et des imines benzylées de quelques arylaldéhydes. De plus j'ai étudié les effets d'irradiation U. V. de toutes ces oximes et de leurs dérivés.

Les oximes étudiées et leurs dérivés O-benzylés possèdent des spectres d'absorption sensiblement identiques à une faible différence près dans la position des bandes. Ce qui indique que les oximes et leurs dérivés O-benzylés possèdent la même structure (1).

Les imines N-benzylées et les oximes d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et la forme de leurs courbes présente une certaine analogie.

En ce qui concerne les variations du spectre d'absorption dans l'U. V. du chromophore complexe  $C_6H_5 \cdot CH=NX$  ( $X=OH, O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5, CH_2C_6H_5$ ) provoquées par le remplacement des divers H du noyau ainsi que de l'H du carbone du groupe  $C=N$ , elles sont analogues à celles observées dans le cas des phénylhydrazones et des semicarbazones des mêmes corps carbonylés. C'est ainsi que :

Dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde, la substitution de l'H en position ortho sur le noyau benzénique par un radical  $CH_3$  ou  $CH_3O$  provoque un effet bathochrome plus grand pour le  $CH_3O$  que pour le  $CH_3$ . Par contre, dans le cas des dérivés azotés correspondants (oximes et O-benzyloximes) de la propiophénone le remplacement de l'H en ortho par un  $CH_3$  a pour conséquence un effet hypsochrome, mais, si l'H est remplacé par un  $CH_3O$ , l'effet est bathochrome comme dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde.

Les substitutions de l'H en positions méta et para sur le noyau par les radicaux  $CH_3$  et  $CH_3O$  sont accompagnées d'une modification de couleur, consistant généralement en un faible déplacement de l'absorption vers le visible.

Le remplacement de l'H du carbone du groupe  $CH=N-$  par un radical  $C_2H_5$  (passage des dérivés des aldéhydes  $Ar \cdot CHO$  à ceux des éthylcétones  $Ar \cdot CO \cdot C_2H_5$ ) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés orthosubstitués.

Enfin, l'absorption des dérivés azotés provenant d'un même corps carbonylé (aldéhyde ou cétone) se rapproche de l'ultra violet dans l'ordre suivant :

Phénylhydrazone, semicarbazone, O-benzyloxime, oxime et benzylimine.

L'irradiation U. V. des oximes et de leurs dérivés, en vue de provoquer une stéréomutation, m'a fourni des résultats positifs seulement dans le cas des deux oximes stéréoisomères de l'orthométhylbenzaldéhyde, pour lesquelles j'ai constaté une stéréomutation réversible.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### A. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000 et N/10.000.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et en abscisses les fréquences (avec indications des longueurs d'ondes correspondantes).

## I. Spectres d'absorption des aldoximes.



Nous avons mesuré l'absorption des méthylbenzaldoximes (*o*, *m*, *p*) et des méthoxybenzaldoximes (*o*, *m*, *p*).

La figure I contient les courbes d'absorption des oximes de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde

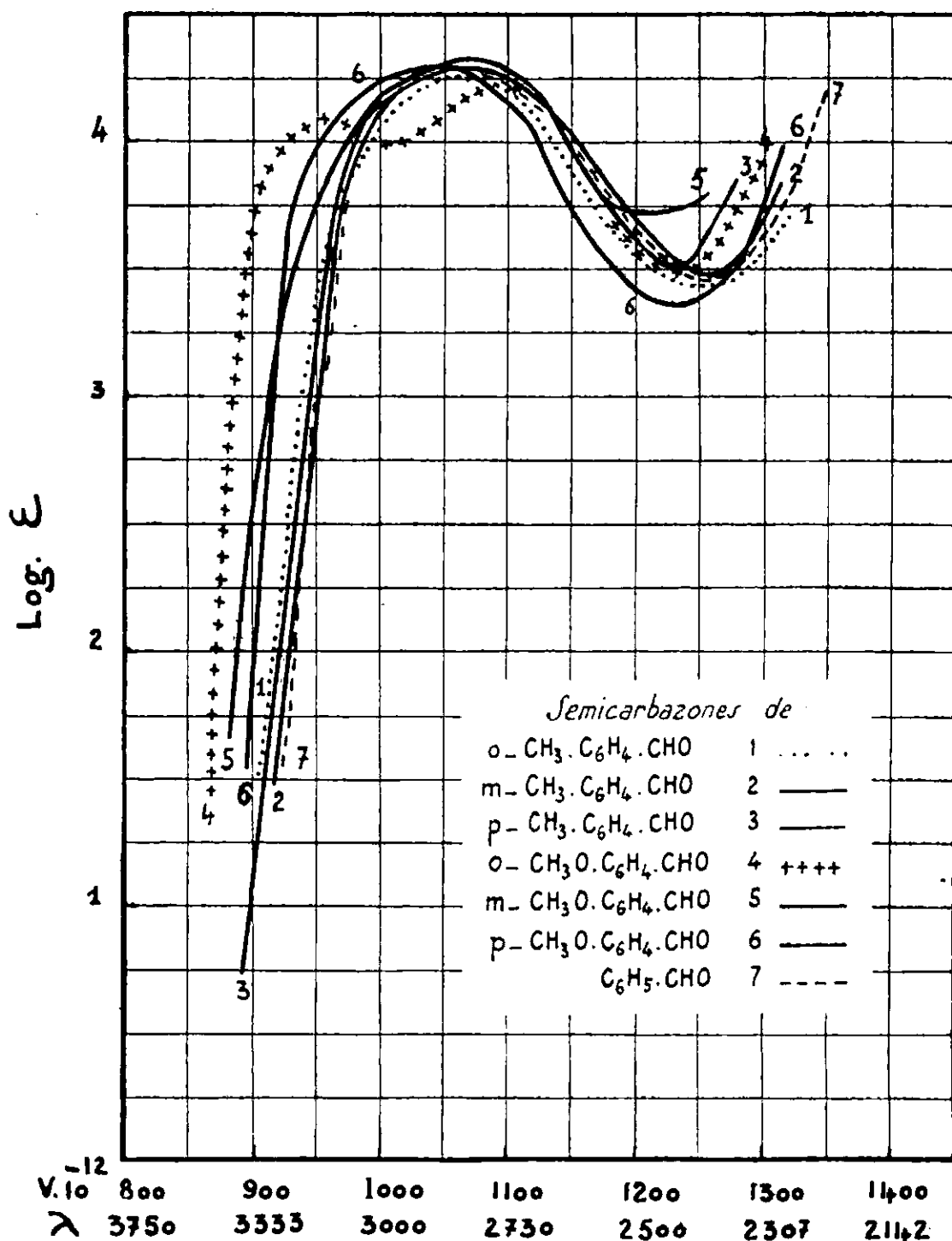


Fig. I

(courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3) et du benzaldéhyde (courbe 7) (\*).

Si l'on examine ces courbes, on constate que l'introduction d'un groupe  $\text{CH}_3$  sur le noyau benzénique provoque un faible déplacement de l'absorption vers le visible sans que la forme des bandes subisse de changement appréciable, ce qui est l'effet normal d'une telle substitution (2). Les courbes d'absorption de ces oximes se déplacent vers l'ultra-violet et dans l'ordre :

*o*-méthylbenzaldoxime, *m*-méthylbenzaldoxime, *p*-méthylbenzaldoxime.

Sur cette même figure se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthoxybenzaldoxime (courbe 4), de la *m*-méthoxybenzaldoxime (courbe 5), et de la *p*-méthoxybenzaldoxime (courbe 6).

La substitution d'un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$  à un H du noyau provoque également un effet bathochrome, mais plus important que dans le cas du groupe  $\text{CH}_3$ . De plus, la forme des bandes du dérivé paraméthoxylé est notablement différente de celle de ses isomères.

## II. Spectres d'absorption des cétoximes.



Nous avons étudié les méthylpropiophénone-oximes (*o*, *m*, et *p*) et les méthoxypropiophénone-oximes (*o*, *m* et *p*).

Sur la figure II se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (P. F. 48°, courbe 1 ; P. F. 83°, courbe 2), de la *m*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 3), de la *p*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 4), de l'*o*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 5), de la *m*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 6), de la *p*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 7) et de la propiophénone-oxime (courbe 8).

De façon générale, si l'on compare l'absorption d'une aldoxime à celle de la cétoxime qui en dérive par remplacement d'un radical  $\text{C}_2\text{H}_5$  à l'H fixé sur le carbone faisant partie du groupe fonctionnel, on observe que la courbe d'absorption de la cétoxime se trouve plus loin du visible que celle de l'aldoxime. Cette variation d'absorption est analogue à celle qui se manifeste dans le cas du styrène et de ses dérivés alcoylés (3).

Sauf en ce qui regarde l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (qui existe sous les deux formes stéréoisomères fondant respectivement à 48° et 83°) la substitution sur le noyau d'un H par un groupe  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  a comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le visible. Cet effet bathochrome est, comme dans la série des aldoximes, plus important pour les dérivés méthoxylés.

La forme P. F. 83° de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime diffère

(\*) Les spectres des oximes et *O*-benzyl-oximes du benzaldéhyde et de la propiophénone ont été empruntés à M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et M. HOCH (4).

relativement peu de la forme stéréoisomère P. F. 48° de la même oxime en ce qui concerne leurs spectres d'absorption. Cette différence consiste surtout en ce que la courbe d'absorption de l'isomère fondant à 48° se trouve située plus près du visible et possède une intensité plus grande que l'isomère fondant à 83°, la forme des bandes étant sensiblement la même, en accord avec les constatations déjà faites sur la différence de couleur des stéréoisomères.

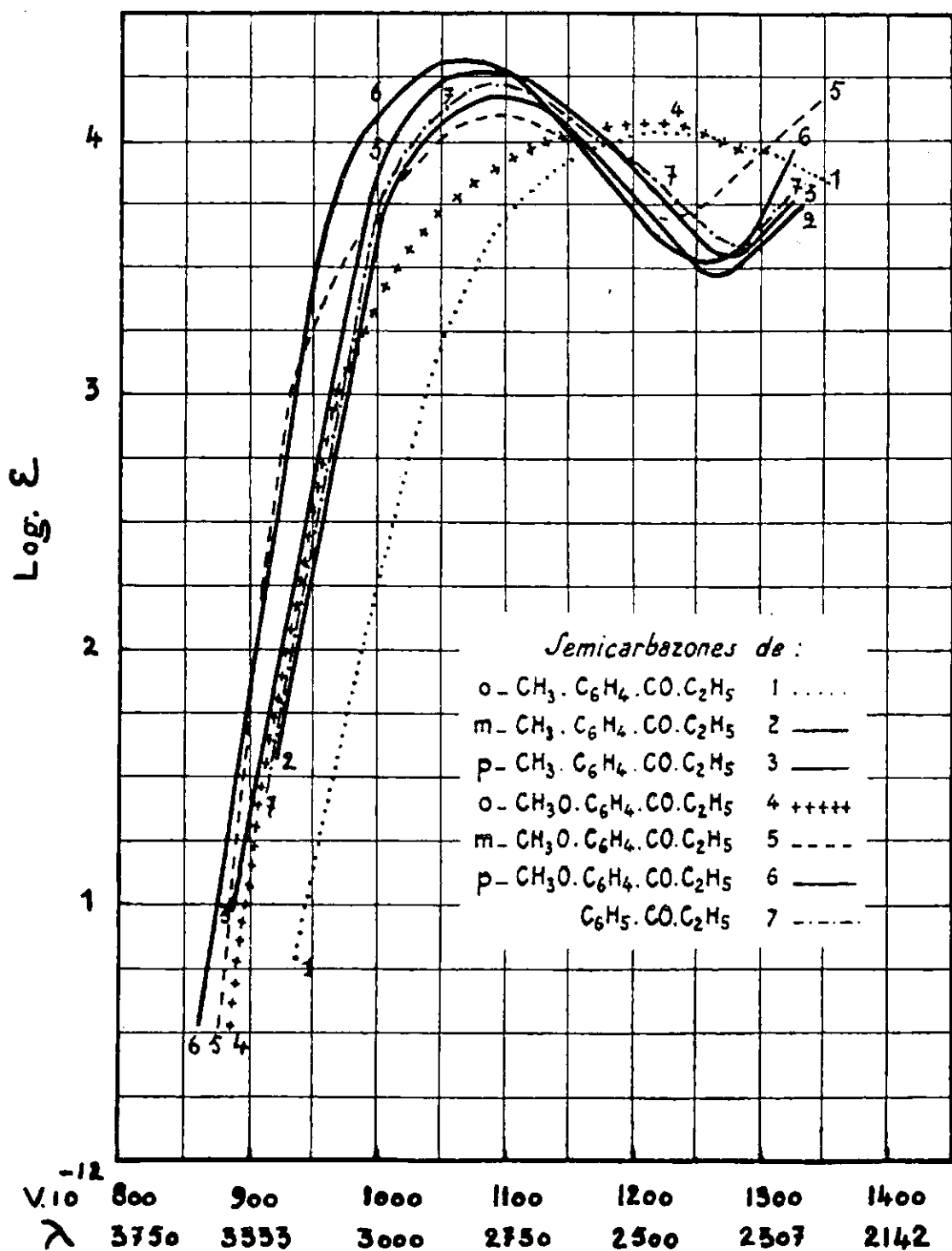


Fig. II.

### III. Spectres d'absorption des dérivés des oximes.



Les oximes O-benzylées des substances suivantes ont été étudiées : méthylbenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthoxybenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthylpropiophénones (*o*, *m* et *p*), et méthoxypropiophénones (*o*, *m* et *p*).

La figure III contient les courbes des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7).

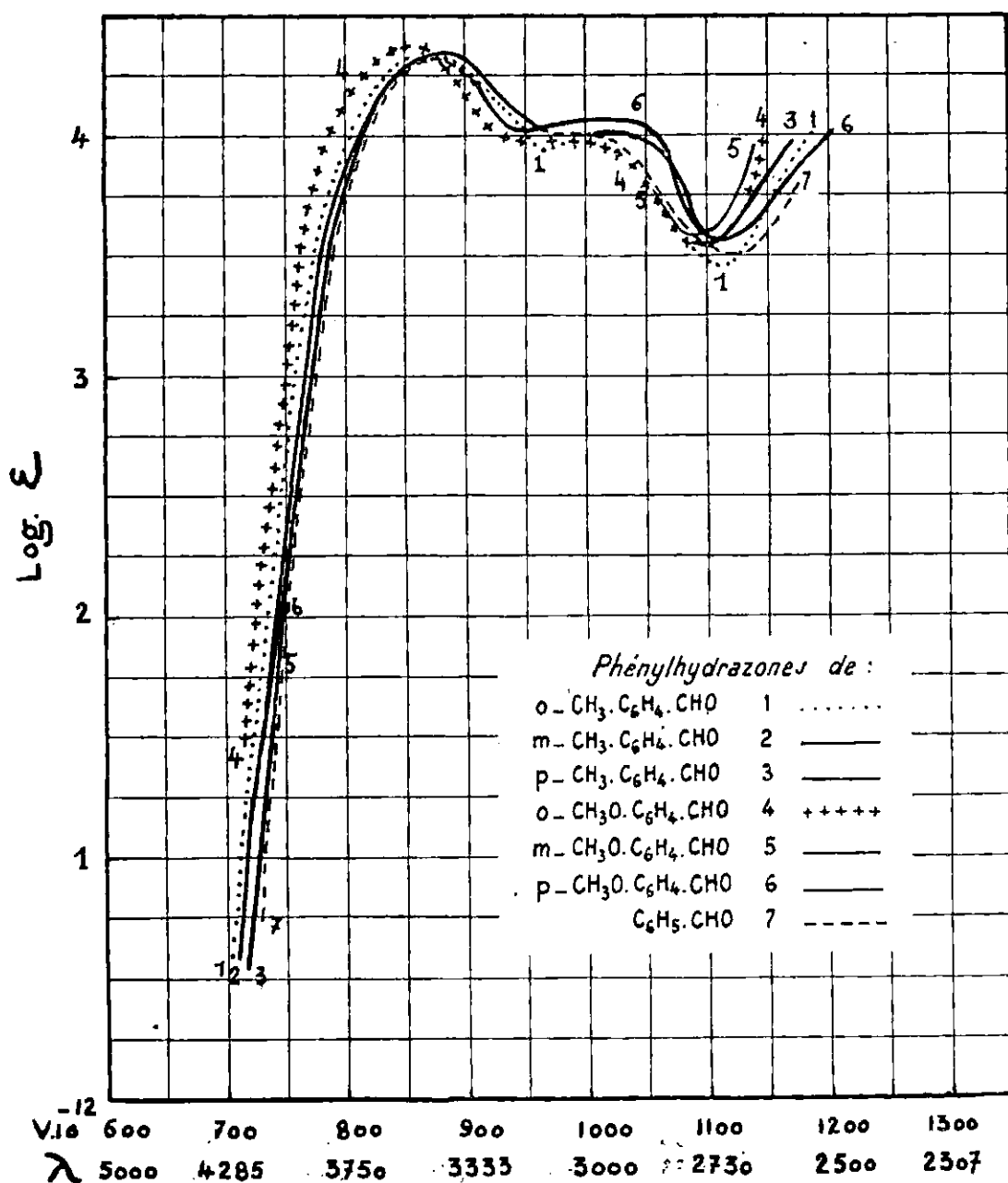


Fig. III



La figure IV contient les courbes d'absorption des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7).

L'étude spectrale de ces dérivés O-benzylés des oximes montre que la substitution de l'H du OH du groupe  $C=N.OH$  par le radical benzyle est accompagnée d'un faible déplacement des bandes d'absorption vers le visible et d'une légère augmentation du coefficient d'absorption sans que la forme des courbes d'absorption soit changée.

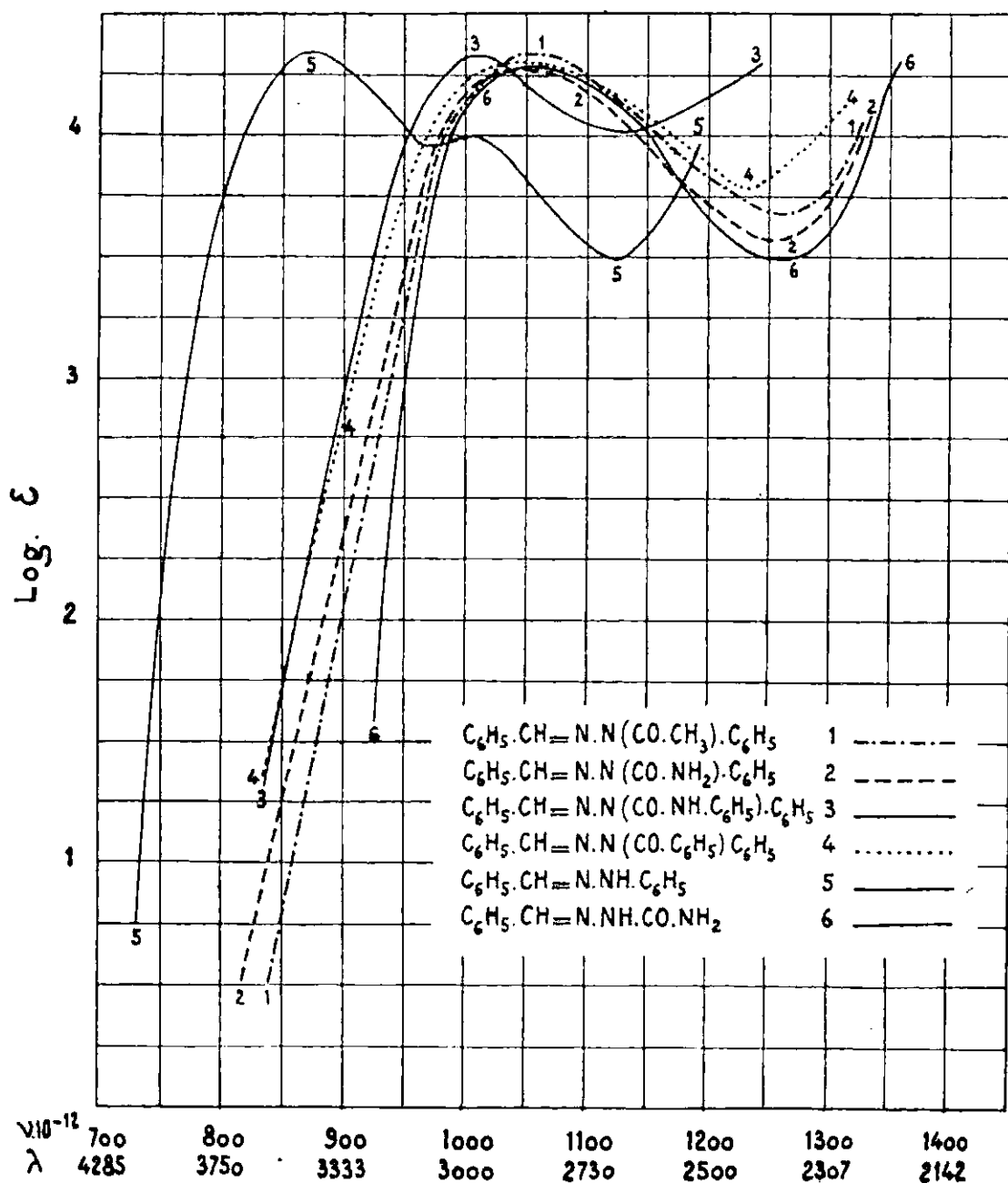


Fig. IV

IV. Spectres d'absorption des *N*-Benzyl-arylaldimines.

Afin d'étudier l'influence, au point de vue de l'absorption de la substitution de l'H lié à l'azote du groupe  $=\text{C}=\text{NH}$  par un OH ou un  $\text{NH}_2$ , je devais préparer à l'état optiquement pur les imines des corps carbonylés étudiés précédemment. Mais l'obtention de ces imines à l'état optiquement pur étant difficile, j'ai dû les remplacer par leurs dérivés benzylés plus stables et plus faciles à purifier.

J'ai mesuré l'absorption des *N*-benzyl-imines du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 1) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (figure V, courbe 2). En comparant ces courbes avec celles des oximes du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 3) et du *p*-méthoxybenzal-

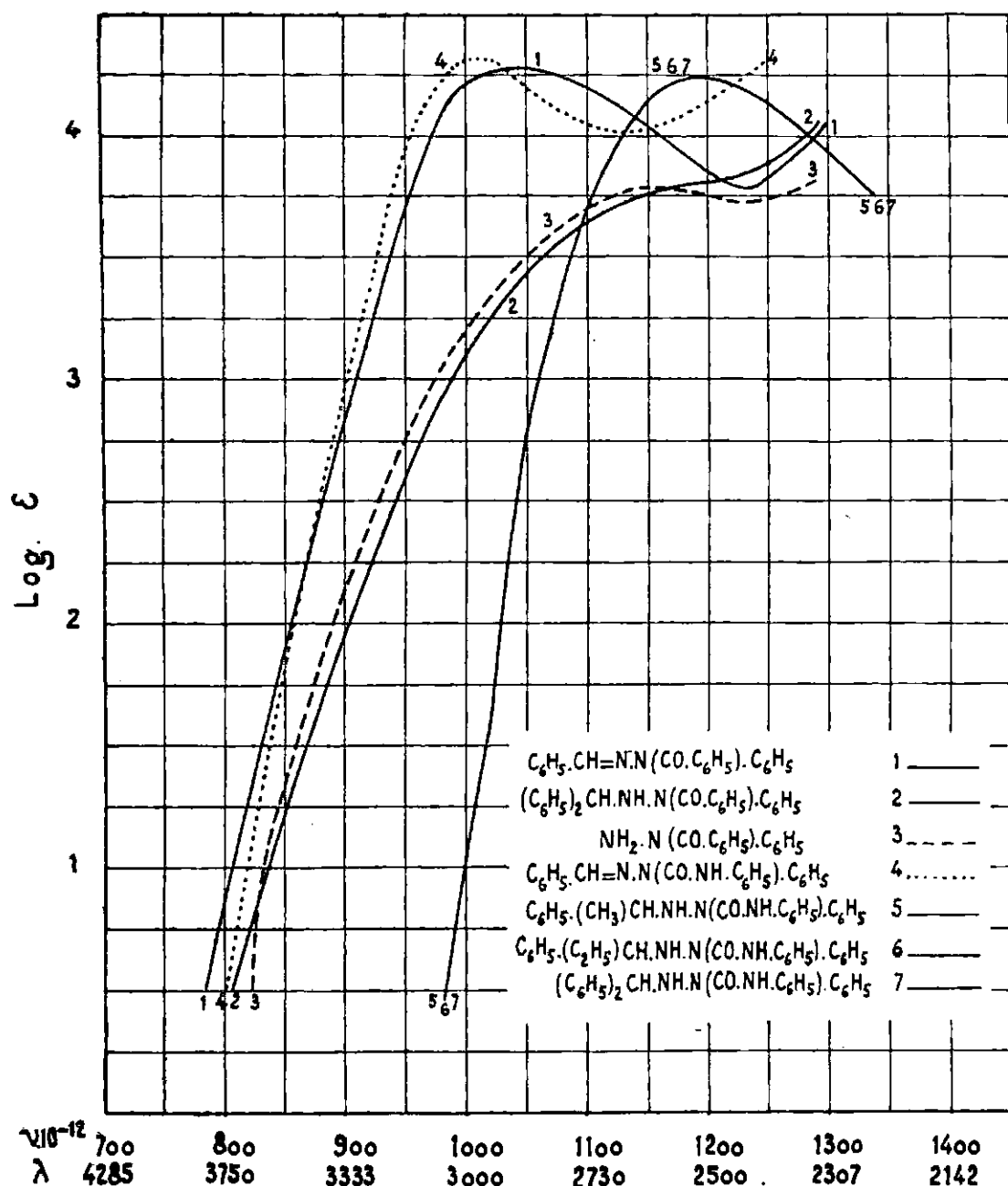


Fig. V

déhyde (figure V, courbe 4), on constate que les oximes et les N-benzyl-imines d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et que la forme de leurs courbes présente une certaine analogie, comme il était à prévoir d'après l'analogie des courbes d'absorption de la benzylamine (figure VI, courbe 1) et de l'O-benzyl-hydroxylamine (figure VI, courbe 2).

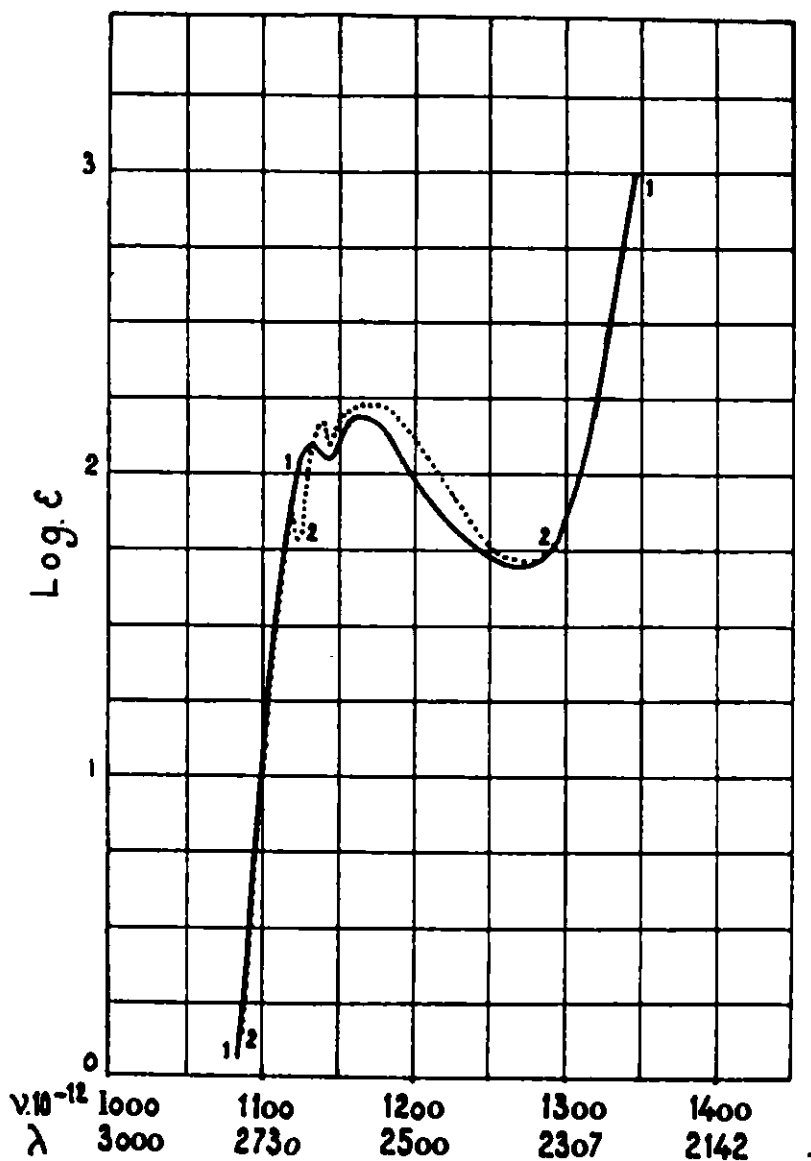


Fig. VI

### B. — Stéréomutations photochimiques des oximes et de leurs dérivés.

On a depuis longtemps utilisé les rayons ultraviolets pour provoquer la stéréomutation des oximes (Störmer, Ciusa, Martynoff, etc.).

Afin d'étudier en ce sens le comportement des oximes et de leurs dérivés précédemment décrits, j'ai irradié tous ces produits selon la technique suivante : Une solution alcoolique saturée à 30° du produit, contenue dans un tube de quartz, est exposée pendant 5 à

15 jours à la lumière totale d'une lampe à vapeur de mercure, système Georges, alimentée par un courant continu de 115 volts. On place le tube de quartz à une distance d'au moins 60 cm. de la source lumineuse, afin d'éviter tout échauffement excessif de la substance. L'irradiation terminée, on traite le contenu du tube, comme à l'ordinaire, en évitant de chauffer au-dessus de 30°-40° au cours de différents traitements chimiques.

L'irradiation des oximes a été le plus souvent accompagnée de décomposition et de résinification plus ou moins importantes. Dans le cas des N-benzyl-arylaldoximes (très sensibles à la chaleur) la résinification et la décomposition sont totales.

L'unique cas où j'ai pu obtenir un résultat positif est celui de l'o-méthylpropiophénone-oxime. En effet, l'irradiation des deux formes (P. F. 83°; P. F. 48°) de cette oxime effectuée dans les mêmes conditions, fournit le même mélange de deux stéréoisomères, ce qui montre que cette stéréomutation est réversible.

### C. — Préparation et purification des substances.

#### I. Préparation des oximes.

Les oximes ont été préparées avec un rendement théorique à partir des aldéhydes et des cétones par action d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'acétate de sodium en milieu hydro-alcoolique. Parmi les composés préparés, les oximes des méthoxypropiophénones (o, m, p) et les deux formes stéréoisomères de l'o-méthylpropiophénone-oxime, n'avaient pas encore été signalées, à ma connaissance, dans la littérature.

Les oximes préparées ont été purifiées par cristallisation dans un mélange d'éther et de ligroïne ou par distillation sous pression réduite et cristallisation ultérieure.

Les oximes des cétones que j'ai préparées, ne sont pas stables; en général elles s'oxydent, surtout en présence d'impuretés, avec formation des cétones et de vapeurs nitreuses.

Les oximes préparées ont été les suivantes :

1. *o*-méthylbenzaldoxime ( $\text{o-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ ). — Aiguilles incolores, fondant à 49° et distillant à 112° sous une pression inférieure à 1 mm.

2. *m*-méthylbenzaldoxime ( $\text{m-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ ). — Aiguilles très fines, incolores fondant à 63° et distillant à 108° sous une pression inférieure à 1 mm.

3. *p*-méthylbenzaldoxime ( $\text{p-CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ ). — Aiguilles incolores, fondant à 78° et distillant à 117° sous une pression inférieure à 1 mm.

4. *o*-méthoxybenzaldoxime ( $\text{o-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ ). — Aiguilles incolores, fondant à 95° et distillant à 125° sous une pression inférieure à 1 mm.

5. *m*-méthoxybenzaldoxime ( $\text{m-CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{OH}$ ). — Brady et Dunn (4) ont préparé la forme anti de cette oxime fondant à 39-40°, en mélangeant une molécule de *m*-méthoxybenzaldéhyde,

une molécule et quart de chlorhydrate d'hydroxylamine et deux molécules de soude caustique en milieu hydroalcoolique. Ces savants ont obtenu également, la forme syn (huile) par traitement du chlorhydrate de la forme anti avec une solution de carbonate de sodium; ils ont constaté que cette forme huileuse, après 4 jours de dessiccation sur de la potasse caustique, se transforme en forme anti. La *m*-méthoxybenzaldoxime, préparée par la méthode générale ci-dessus, est une huile visqueuse, incolore, qui distille à 151° sous 4 mm.; elle se conserve pendant des années. J'ai tenté de transformer cette forme huileuse en forme solide, en opérant suivant les conditions indiquées par Brady et Dunn, mais sans résultat.

6. *o*-méthylpropiophénone-oxime [*o*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — On obtient cette oxime par cristallisation fractionnée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole sous les deux formes fondant respectivement à 83° et à 48°.

|                      |        |        |                                                 |        |
|----------------------|--------|--------|-------------------------------------------------|--------|
| Analyse. — P. F. 83° | Trouvé | N 8,70 | Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ON | N 8,59 |
| Forme. — P. F. 48°   | —      | 8,65   | —                                               | 8,59   |

On a vu précédemment qu'on peut transformer l'une des formes en l'autre par irradiation ultraviolette. Cette stéréomutation est réversible.

7. *m*-méthylpropiophénone-oxime [*m*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Aiguilles incolores, fondant à 69° et distillant à 130° sous une pression inférieure à 1 mm.

8. *p*-méthylpropiophénone-oxime [*p*-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Prismes incolores, fondant à 89° et distillant à 133° sous une pression inférieure à 1 mm.

9. *o*-méthoxypropiophénone-oxime [*o*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Prismes incolores, fondant à 92° et distillant à 140° sous une pression inférieure à 1 mm.

|            |        |        |                                                               |        |
|------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------|--------|
| Analyse. — | Trouvé | N 7,89 | Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N | N 7,82 |
|------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------|--------|

10. *m*-méthoxypropiophénone-oxime [*m*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — C'est une huile visqueuse, incolore, qui distille à 133° sous une pression inférieure à 1 mm.

|            |        |        |                                                               |        |
|------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------|--------|
| Analyse. — | Trouvé | N 7,82 | Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N | N 7,82 |
|------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------|--------|

11. *p*-méthoxypropiophénone-oxime [*p*-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.OH]. — Prismes incolores, fondant à 75° et distillant à 145° sous une pression inférieure à 1 mm.

|            |        |        |                                                               |        |
|------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------|--------|
| Analyse. — | Trouvé | N 7,83 | Calculé pour C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub> N | N 7,82 |
|------------|--------|--------|---------------------------------------------------------------|--------|

## II. Préparation des *O*-benzyl-oximes.

Pour obtenir les *O*-benzyl-aldoximes on fait agir à froid une molécule d'aldéhyde sur une molécule d'*O*-benzyl-hydroxylamine. Puis on termine la réaction par un court chauffage au bain-marie.

Les *O*-benzyl-cétoximes ne se forment pas aussi facilement. Pour les préparer on chauffe un mélange équimoléculaire de la cétone

et de l'O-benzyl-hydroxylamine, en solution benzénique ou alcoolique, au bain-marie pendant un temps qui varie de 4 à 8 heures. Il est possible d'accélérer la réaction en éliminant l'eau à mesure de sa formation par distillation partielle du solvant (benzène).

Le produit de la réaction, traité comme d'habitude, est distillé sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif.

Les O-benzyl-oximes sont plus stables que les oximes correspondantes.

L'O-benzyl-hydroxylamine ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$ ) a été préparée selon la méthode de Behrend et Leuchs (5). Cette substance pure (régénérée de son chlorhydrate purifié préalablement dans un mélange d'alcool absolu et d'éther) distille à  $113^\circ$  sous 28 mm.;  $Eb_{13}$  :  $92^\circ$ .

J'ai préparé par cette méthode les O-benzyl-oximes suivantes :

1. *O-benzyl-o-méthylbenzaldoxime* ( $o-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

— Liquide mobile, incolore, distillant à  $135^\circ$  sous 3 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,27 Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$  N 6,22

2. *O-benzyl-m-méthylbenzaldoxime* ( $m-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

— Liquide mobile, incolore, qui distille à  $195^\circ$  sous 16 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,23 Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$  N 6,22

3. *O-benzyl-p-méthylbenzaldoxime* ( $p-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ).

— Liquide mobile, incolore, distillant à  $180^\circ$  sous 6 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,28 Calculé pour  $C_{15}H_{15}ON$  N 6,22

4. *O-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime*

( $o-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Liquide mobile, incolore, distillant à  $180^\circ$  sous 4 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,80 Calculé pour  $C_{15}H_{15}O_2N$  N 5,80

5. *O-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime*

( $m-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Liquide incolore, distillant à  $170^\circ$  sous 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,83 Calculé pour  $C_{15}H_{15}O_2N$  N 5,80

6. *O-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime*

( $p-CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (ou dans l'alcool dilué), elle se présente sous forme de feuillets incolores fondant à  $46^\circ,5$ .

Elle a été obtenue également par action du chlorure de benzyle sur la *p*-méthoxybenzaldoxime sodée à l'aide d'éthylate de sodium. A côté de l'O-benzyl-*p*-méthoxybenzaldoxime qui constitue le produit principal de la réaction, on obtient, avec un rendement insignifiant, la N-benzyl-*p*-méthoxybenzaldoxime.

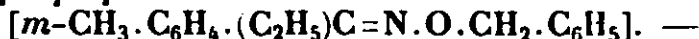
7. *O-benzyl-o-méthylpropiophénone-oxime*

( $o-CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot (C_2H_5)C=N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ ). —

Liquide mobile, incolore, distillant à  $160^\circ$  sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,59 Calculé pour  $C_{17}H_{19}ON$  N 5,53

8. *O-benzyl-m-méthylpropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 155° sous 3 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,57 Calculé pour  $C_{17}H_{19}ON$  N 5,53

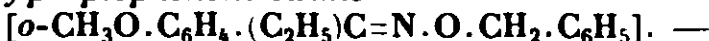
9. *O-benzyl-p-méthylpropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 164° sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,60 Calculé pour  $C_{17}H_{19}ON$  N 5,53

10. *O-benzyl-o-méthoxypropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 170° sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,29 Calculé pour  $C_{17}H_{19}O_2N$  N 5,20

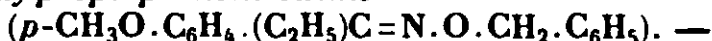
11. *O-benzyl-m-méthoxypropiophénone-oxime*



Liquide mobile, incolore, distillant à 172° sous 5 mm.

Analyse. — Trouvé N 5,14 Calculé pour  $C_{17}H_{19}O_2N$  N 5,20

12. *O-benzyl-p-méthoxypropiophénone-oxime*



Cristallisé dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores fondant à 76° et distillant à 210° sous 5 mm.

Elle a été obtenue également par action du chlorure de benzyle sur la *p*-méthoxypropiophénone-oxime sodée au moyen de l'éthylate de sodium. On obtient comme produit secondaire en quantités minimales la *N*-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime.

Analyse. — Trouvé N 5,23 Calculé pour  $C_{17}H_{19}O_2N$  N 5,20

### III. Préparation des *N*-benzyl-imines.

Les aldéhydes réagissent aisément avec la benzylamine, comme avec les autres bases étudiées précédemment. On effectue la condensation de la benzylamine (1 mol.) et de l'aldéhyde (1 mol.) en milieu étheré ou benzénique, en complétant la réaction par un court chauffage au bain-marie. Puis on traite le produit de la réaction comme d'habitude et l'on distille sous pression réduite. Le rendement est presque quantitatif. Les aldimines *N*-benzylées se conservent mal: elles jaunissent avec le temps. Les cétones réagissent plus difficilement. Pour les obtenir on utilise la technique employée pour la préparation des cétoximes *O*-benzylées. Le produit distillé sous pression réduite est coloré légèrement en jaune (par suite sans doute de la présence d'impuretés).

La *benzylamine* ( $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ) a été obtenue par réduction à l'aide de sodium (14 at.) et de l'alcool éthylique absolu (quantité égale à 6 fois le poids de Na utilisé) de la benzaldoxime (1 mol.) fraîchement distillée. Le rendement est presque théorique. On

obtient la base pure en la libérant de son chlorhydrate préalablement purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool absolu et d'éther. Eb<sub>14</sub> : 75°.

J'ai préparé par la méthode décrite ci-dessus les corps suivants :

1. *N-benzyl-o-méthylbenzaldimine* (o-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 154° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,81 Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N N 6,69

2. *N-benzyl-m-méthylbenzaldimine* (m-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 155° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analysa. — Trouvé N 6,80 Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N N 6,69

3. *N-benzyl-p-méthylbenzaldimine* (p-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 162° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,75 Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N N 6,69

4. *N-benzyl-o-méthoxybenzaldimine* (o-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, à peine jaunâtre, distillant à 170° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,17 Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON N 6,22

5. *N-benzyl-m-méthoxybenzaldimine* (m-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Liquide mobile, incolore, distillant à 164° sous une pression inférieure à 1 mm.

Analyse. — Trouvé N 6,30 Calculé pour C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>ON N 6,22

6. *N-benzyl-p-méthoxybenzaldimine* (p-CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). — Cristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores, fondant à 40° et distillant à 204° sous une pression inférieure à 1 mm.

7. *N-benzyl-o-méthylpropiophénone-imine* [o-CH<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]. — Liquide jaunâtre distillant à 162° sous une pression inférieure à 1 mm. Je n'ai pas pu préparer ce corps optiquement pur.

Analyse. — Trouvé N 5,95 Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N N 5,90

Je n'ai pas préparé les autres cétimines N-benzylées pour la raison que leur obtention à l'état optiquement pur est très difficile et que leur oxydation en cétoximes-N-benzylées n'a pas donné les résultats cherchés.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim.* 1938, 5, 993.
- (2) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 732.
- (3) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1934, 198, 267.
- (4) BRADY et DUNN, *J. Chem. Soc. London*, 1914, 105, 2409.
- (5) BEHREND et LEUCHS, *Lieb. Ann.*, 1890, 257, 206.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)



**N° 2. — Note de laboratoire. A propos du Micro-Dumas. Sur un dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'intervention du Kipp; par Ch. O. GUIL-LAUMIN (†).**

(20 3.1940)

Si, ayant en vue le dosage de l'azote des composés organiques par le Micro-Dumas, il arrive qu'on ne parvienne pas à produire du gaz carbonique suffisamment pur à l'aide du Kipp classiquement conseillé, le dispositif réalisé par l'auteur à l'aide d'un tube rempli de bicarbonate de sodium et d'une soupape compte-bulles permet d'exécuter ce dosage immédiatement et en toute sécurité, sans la préparation préalable et parfois fastidieuse de cet appareil, néfaste s'il n'est parfait, qu'est le Kipp.

On reconnaît généralement que le dosage de l'azote par le Micro-Dumas est l'une des opérations le plus facilement réalisables de celles de la microanalyse élémentaire; il comporte toutefois une condition préalable essentielle : celle de disposer d'une réserve d'anhydride carbonique, petite si l'on veut, pourvu que ce gaz y soit à un état de pureté suffisante pour être pratiquement absorbable en totalité par la lessive de potasse; sinon de grossières erreurs ôtent toute signification aux mesures.

Certains opérateurs affirment n'avoir jamais d'ennuis quand ils demandent l'anhydride carbonique à un appareil de Kipp et ce n'est pas pour eux que la présente note est rédigée; mais il en est d'autres qui, bien qu'ayant pâli sur les textes de Pregl (\*) ou de Friedrich (\*\*), avouent n'avoir jamais pu arriver à obtenir par ce moyen un gaz satisfaisant; et il leur semble parfois que la situation est sans issue, parce que, même en accouplant deux de ces appareils de Kipp, dispositif conseillé par Friedrich comme protection supplémentaire, on constate peu à peu que, si la qualité de l'anhydride carbonique s'améliore, la concentration de l'acide chlorhydrique diminue et cette dernière est souvent devenue insuffisante avant que la première ait été assez poussée pour servir à quelque chose, ce qui met fin à la poursuite. Nous attribuons cette lacune à certaines qualités de marbre qui nous semblent retenir des gaz occlus d'une façon particulièrement persistante, quels que soient les traitements destinés à les en débarrasser : chauffage dans l'eau, vide, etc...; si bien que ces gaz ne sont libérés qu'au fur et à mesure de la dissolution totale des fragments de marbre.

C'est pour s'affranchir de cette sujétion que nous avons eu recours au dispositif décrit plus loin. On sait depuis longtemps en macroanalyse que divers auteurs ont utilisé pour la production

(†) Pli cacheté n° 815 ouvert à la Séance du 26 avril 1940.

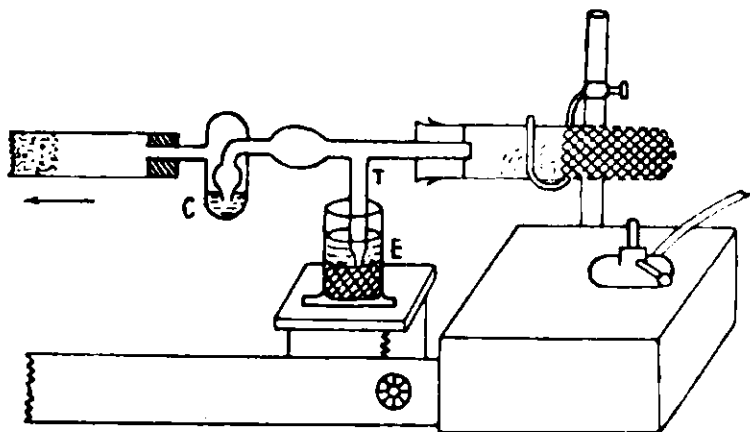
(\*) F. PREGL. La microanalyse quantitative, traduction française de G. Welter. Les Presses Universitaires, 1923.

(\*\*) A. FRIEDRICH. La pratique de la microanalyse organique quantitative, traduction française de A. Lacourt, Dunod, 1939.

d'anhydride carbonique la décomposition par la chaleur soit du bicarbonate de sodium, soit celle du carbonate de manganèse ; en microanalyse, M. Frèrejacque, qui nous a aimablement conseillé en la circonstance, recourt également au premier de ces composés placé dans un tube à l'origine du tube à combustion et chauffé par une microflamme ; Dubsky (\*) a également conseillé un dispositif analogue. Cependant à l'échelle microanalytique, ce procédé a deux inconvénients : (a) le premier est d'obliger à effectuer la combustion sous un courant constant de gaz carbonique, ce qui est parfois gênant pour conduire la marche de la combustion, où le moyen le plus sûr de ne pas la précipiter à l'excès est de régler le chauffage sur le dégagement gazeux dans l'azotomètre ; (b) le second réside dans le retard des variations du dégagement de ce gaz par rapport à celle du chauffage ; si bien que, à moins d'une très grande habitude et d'une augmentation marquée de la durée des opérations, l'opérateur risque d'osciller entre des débits trop rapides (avec des erreurs par excès) ou trop lents (avec des erreurs par défaut), soit deux conditions également peu favorables à la bonne marche d'une analyse.

Nous avons réussi à conserver l'avantage de la pureté de l'anhydride carbonique obtenu du bicarbonate, tout en réglant le débit gazeux à volonté par le dispositif représenté ci-après :

Celui-ci est composé du tube générateur, soit un tube à essais d'un diamètre de 10 mm. en Pyrex contenant de 5 à 6 g. de  $\text{CO}_3\text{NaH}$ , dont en général à peine la moitié est nécessaire ; à ce tube entouré d'un petit manchon mobile de toile métallique est lixé par un bouchon en caoutchouc bien étanche une *soupape compte-bulles*, branchée elle-même sur le tube à combustion. Cette soupape est constituée, outre le micro-compte-bulles précédé d'une petite olive destinée à parer aux retours d'eau, par un tube T plongeant dans une petite éprouvette contenant du mercure sur une épaisseur de 2 à 3 cm., surmonté d'environ 1 à 3 cm. d'eau.



La plongée du tube dans ces divers liquides est commandée par un support à vis semi-micrométrique, ou à défaut en posant l'éprouvette sur un plan incliné mobile, réalisée par une planchette sciée

(\*) Microanalyse élémentaire quantitative simplifiée, Publications de la Faculté des Sciences de l'Université Masaryk, Brno, 1922.

en biseau ; ses variations sont destinées à compenser immédiatement les deux variables : pression du gaz, résistance de la colonne de OCu, qui se modifient fatalement au cours de la chauffe, et ceci de façon à obtenir les actions suivantes : sortie rapide de l'anhydride carbonique par T ; passage ralenti par T tout en opérant sur C une contrepression destinée à empêcher les retours gazeux de C vers T ; passage rapide ou lent par C seulement, ou par C et T.

Au début de la combustion, tout l'appareil étant monté, le compte-bulles plonge dans 3 ou 4 mm. d'eau, et le tube en T également ; le microbec, *placé au-dessous de la zone extrême du tube à bicarbonate*, fait dégager CO<sub>2</sub> uniquement par le tube en T pendant 30 à 60 s., ce qui assure le rinçage de celui-ci. On remonte alors le niveau de l'éprouvette pour que le tube en T plonge dans le mercure et si nécessaire jusqu'au fond, de façon à contrebalancer la résistance due aux frottements gazeux dans le tube à OCu et à réaliser un courant assez vif de gaz carbonique dans le tube de l'azotomètre dont le robinet supérieur est ouvert. A la cinquième minute, on ferme le robinet, on remplit le tube de potasse et l'on s'assure de l'absorption satisfaisante des bulles tout en ralentissant le courant gazeux par diminution du chauffage et manœuvre de la soupape. Pour ce faire, on abaisse l'éprouvette jusqu'à ce que l'extrémité du tube en T étant au voisinage du niveau supérieur du mercure, il vienne au compte-bulles une bulle par seconde, le trop-plein s'éliminant par E. L'épreuve est généralement satisfaisante, sinon on continuerait le rinçage. L'opération se poursuit classiquement par allumage de la grille, puis on abaisse encore le niveau de l'éprouvette E ; et à condition que la production d'anhydride carbonique soit assez ralentie, il arrive une position où aucun courant gazeux ne passe plus par C ; on élimine les quelques microbulles restées dans le tube à potasse et on opère le chauffage progressif de la charge mobile du tube à combustion ; ceci terminé, on effectue le rinçage du tube en remontant alors le niveau de T soit par manœuvre du support, soit parfois par de petites rotations de T autour de l'axe horizontal pour arriver à avoir le débit recommandé par les auteurs, d'un bulle par deux secondes. Le rinçage terminé, on retrouve rapidement les micro-bulles ; on ferme le robinet et on laisse aller le chauffage du bicarbonate jusqu'à refroidissement de la grille, on libère le tube T en éloignant l'éprouvette de l'eau et avec une nouvelle charge de bicarbonate l'appareil est prêt à resservir.

Lors de sa fabrication, une seule condition est nécessaire au fonctionnement normal de la soupape compte-bulles : c'est de réaliser une forme et un diamètre intérieur sensiblement égaux à l'extrémité du compte-bulles et à celle du tube T dont le tube de sortie vertical est à 90° sur l'axe principal pour éviter les suctions ou les refoulements gazeux qui compliqueraient la dynamique de cette soupape.

Les avantages que nous avons vus dans ce dispositif résident dans la certitude que l'opérateur possède, n'aurait-il pas utilisé son matériel depuis plusieurs années, d'être sûr dès la sixième minute

de disposer d'un gaz pur. Un de nos collègues l'a du reste appliqué avec la même satisfaction à la macroanalyse. La manœuvre de la soupape s'est montrée assez facile pour permettre d'obtenir dès le début des résultats satisfaisants à des chimistes n'ayant encore jamais tenté de microanalyse élémentaire.

Bien que cela sorte un peu du sujet, ajoutons que nous nous sommes bien trouvé d'utiliser le montage du tube à combustion selon Flaschenträger, recommandé également par Friedrich : c'est-à-dire, en commençant par l'extrémité étroite : charge fixe avec oxyde de cuivre 1/2 gros, Cu réduit, oxyde 1/2 gros, puis la charge mobile : oxyde 1/2 fin, poudre CuO et substance, enfin oxyde 1/2 fin. Mais afin de diminuer considérablement le temps où les combustions comportent des erreurs par excès, nous conseillons dans la préparation de la charge fixe et après la réduction de OCu par l'hydrogène à chaud, de ne pas oublier de suivre le mode opératoire signalé autrefois par Jungfleisch, mais sur lequel Pregl est muet, et qui consiste à laisser refroidir le tube dans un courant d'azote. Un montage en Y permet facilement de substituer un gaz à l'autre, *avant d'éteindre le feu* et de ne laisser refroidir que lorsque l'hydrogène est entièrement chassé. On évite ainsi la formation d'hydrure qui autrement n'est décomposé totalement qu'après de nombreux chauffages, beaucoup plus tardivement qu'on ne l'espérerait classiquement.

Il s'ensuit enfin que le robinet placé entre le tube à combustion et l'azotomètre, objet de soins si particuliers dans la technique initiale, devient à peu près inutile avec le nouveau dispositif puisqu'il ne sert plus qu'au moment où l'on va remplir l'azotomètre de potasse, en le tenant fermé, pour éviter de risquer alors un retour de l'eau du compte-bulles vers l'arrière. Le réglage du courant gazeux se fait en effet à l'entrée du tube et non à la sortie, ce qui a l'avantage de ne plus favoriser l'existence de surpressions passagères qui pourraient provoquer des pertes si les divers raccords en caoutchouc n'étaient pas impeccables.

Et nous terminerons en rappelant ce qu'on peut deviner en lisant un peu entre les lignes écrites par Pregl et ses élèves : on a plus de sécurité en faisant resservir tant qu'on le peut, les mêmes charges d'oxyde, recalcinées, puis tamisées, plutôt qu'en utilisant à tout propos un oxyde neuf, serait-il de la qualité la meilleure.

**N° 3. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). 2<sup>e</sup> Mémoire : Influence des radicaux  $C_6H_5$  et  $C_6H_4$  ; par M<sup>lle</sup> Dinah BIQUARD.**

(29.4.1940.)

L'auteur étudie l'effet provoqué sur les spectres Raman et les spectres ultra-violet :

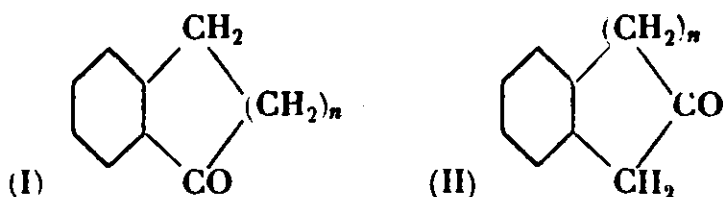
1° Par l'introduction dans une cétone aliphatique à chaîne normale, d'un noyau benzénique en positions  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport au groupe carbonyle ;

2° Par la condensation d'un noyau benzénique avec les cyclanones en position  $\alpha$  et  $\beta$  relativement au groupe carbonyle.

L'auteur indique les méthodes de préparation des différentes substances étudiées.

Au cours de recherches effectuées sur les spectres Raman et ultra-violet de quelques cétones, j'ai indiqué les variations dues à certaines modifications de la molécule cétonique et j'ai donné, en particulier, les résultats concernant l'influence de la cyclisation (1).

Poursuivant ces recherches et afin d'étudier l'effet provoqué par l'introduction dans une cétone aliphatique à chaîne normale d'un noyau benzénique en différentes positions par rapport au groupe carbonyle, j'ai examiné les spectres Raman des cétones de formule générale  $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.CH_3$  et  $C_6H_5.CH_2.CO.(CH_2)_{n-1}.CH_3$ . De plus, j'ai étudié l'effet provoqué par la condensation d'un noyau benzénique avec les cyclanones en comparant les spectres Raman des benzocyclanones  $\alpha$  (I) et  $\beta$  (II).



J'ai ainsi observé que lorsque l'on introduit, dans une cétone aliphatique à chaîne normale dont la raie Raman  $\nu_{C=O}$  caractéristique de la liaison  $C=O$  a la valeur  $1716\text{ cm}^{-1}$ , le groupe  $C_6H_5$ , l'on observe une diminution de cette fréquence lorsque les groupes  $C_6H_5$  et  $C=O$  sont liés directement tandis que pour les cétones  $C_6H_5.CH_2.CO.(CH_2)_{n-1}.CH_3$  dans lesquelles les deux groupements  $C_6H_5$  et  $C=O$  sont séparés par au moins un  $CH_2$  il n'y a pas de variations de cette fréquence  $\nu_{C=O}$ .

Par exemple, la propiophénone, la butyrophénone, la valérophénone possèdent une même valeur de  $\nu_{C=O}$  ( $1685\text{--}1686\text{ cm}^{-1}$ ) qui est très inférieure à la valeur observée précédemment pour les cétones de formule générale  $CH_3.(CH_2)_n.CO.(CH_2)_m.CH_3$  pour lesquelles j'ai indiqué la valeur  $\nu_{C=O} = 1715\text{ cm}^{-1}$ . Par contre, la benzylmétylcétone et la benzyléthylcétone possèdent une raie Raman caractéristique de la fonction  $C=O$  ayant pour fréquence  $\nu_{C=O} = 1714\text{--}1716\text{ cm}^{-1}$ , c'est-à-dire la valeur correspondant aux cétones aliphatiques normales.

La diminution de  $\nu_{C=O}$  due à l'introduction d'un phényle en  $\alpha$  du carbonyle cétonique se trouve encore accentuée dans le cas de la benzophénone où deux groupes  $C_6H_5$  sont directement liés au même carbonyle.

|                                     | Méthyléthylcétone | Propiophénone | Benzophénone |
|-------------------------------------|-------------------|---------------|--------------|
| $\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$ ... | 1715              | 1686          | 1658         |

Si maintenant l'on considère le cas d'une cétone cyclique dans laquelle deux atomes de C du cycle appartiennent d'autre part à un noyau benzénique, telle une benzoeyelanone  $\alpha$  (I) ou  $\beta$  (II), l'on constate, comme dans le cas de l'introduction d'un  $C_6H_5$  dans une

cétone aliphatique à chaîne normale, que l'influence exercée par le groupe  $C_6H_5$  sur la fréquence de la raie Raman caractéristique du carbonyle cétonique dépend des positions respectives de ces groupes  $C_6H_5$  et CO : la fréquence  $\nu_{C=O}$  relative aux benzocyclanones  $\alpha$  est nettement inférieure à celle observée pour les cyclanones correspondantes (même nombre d'atomes de carbone du cycle cétonique) tandis que pour les benzocyclanones  $\beta$  il n'y a pas de dépression et la valeur de  $\nu_{C=O}$  observée est très légèrement supérieure à celle relative aux cyclanones correspondantes (tableau II).

En ce qui concerne l'intensité de la raie Raman caractéristique de la fonction cétonique, il est à remarquer que dans tous les cas considérés, l'introduction d'un groupe  $C_6H_5$  ou  $C_6H_4$  en  $\alpha$  de  $C=O$  entraîne, à côté d'une diminution de la valeur de  $\nu_{C=O}$ , une augmentation très nette de l'intensité de cette raie.

J'ai indiqué précédemment (1) que lors du passage d'une cétone aliphatique normale aux cyclanones on observait que la formation d'un cycle comprenant  $n$  atomes de carbone se traduisait par une variation de la fréquence caractéristique  $\nu_{C=O}$  sauf pour  $n = 6$  ; lorsque le cycle formé avait plus de 6 chaînons ( $n > 6$ ) la fréquence  $\nu_{C=O}$  était inférieure à la fréquence caractéristique relative aux cétones aliphatiques à chaînes normales et pour un cycle comprenant moins de 6 chaînons ( $n < 6$ ) la fréquence  $\nu_{C=O}$  était supérieure à cette dernière. On observe des variations tout à fait semblables lorsque l'on passe des cétones  $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.CH_3$  et des cétones  $C_6H_5.CH_2.CO.(CH_2)_{n-1}.CH_3$  respectivement aux benzocyclanones  $\alpha$  (I) et aux benzocyclanones  $\beta$  (II) correspondant à la fermeture de la chaîne latérale du noyau benzénique (tableaux III et IV).

Enfin on retrouve également dans le cas des benzocyclanones  $\alpha$  et  $\beta$  le fait observé pour les cyclanones (1), à savoir que la valeur de la fréquence de la raie caractéristique de la liaison  $C=O$  décroît avec l'élargissement du cycle cétonique (tableau II).

Parallèlement à ces recherches sur les spectres Raman des cétones j'ai étudié l'absorption dans l'ultra-violet moyen de toutes ces substances dont certaines avaient déjà été étudiées par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et ses collaborateurs (2).

J'ai pu observer que l'introduction d'un noyau benzénique dans les cétones aliphatiques à chaînes normales ou la condensation d'un noyau  $C_6H_4$  avec les cyclanones entraînent des modifications profondes de l'absorption ultra-violette qui sont dues, d'une part, à la couleur propre du groupe  $C_6H_5$  et, d'autre part, à l'influence mutuelle qui s'exerce entre les deux chromophores  $C_6H_5$  et CO, influence qui est plus importante lorsque les deux chromophores sont liés directement. Ces modifications se traduisent par un changement profond de la forme de la courbe et une augmentation très importante de l'absorption (position et intensité) lorsque l'on passe soit des cétones aliphatiques soit des cyclanones respectivement aux cétones arylaliphatiques ou aux benzocyclanones dans lesquelles les deux chromophores sont liés directement et, lorsque ceux-ci sont séparés par un  $CH_2$ , d'une modification de la forme et d'une augmentation de l'intensité d'absorption, l'absorption ayant lieu sensiblement dans la même région spectrale.

Dans ce travail, les composés suivants ont été étudiés : propiophénone, o-méthylpropiophénone, butyrophénone, valérophénone, benzylméthylcétone, benzyléthylcétone, indanone  $\alpha$  et  $\beta$ , tétralone  $\alpha$  et  $\beta$ , benzosubérone  $\alpha$ .

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Etude spectrale.

**A. — Spectres Raman.** — Les spectres Raman des substances étudiées ont été réalisés à l'état liquide et, dans certains cas, sur les composés à l'état de poudre.

J'ai opéré en suivant la technique indiquée précédemment (3). Les temps de pose ont varié suivant les substances et, toutes choses égales d'ailleurs, il a été nécessaire de poser moins longtemps pour les cétones dans lesquelles se trouve un groupe  $C_6H_5$  ou  $C_6H_4$  directement lié au carbonyle cétonique que pour les autres cétones.

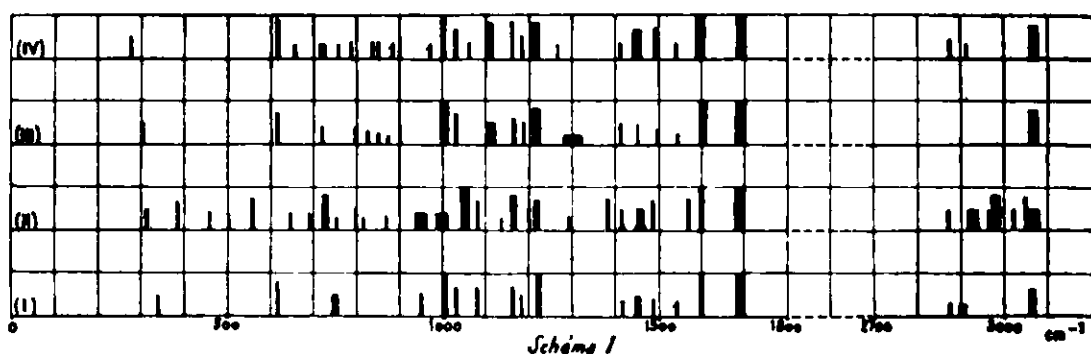
Sur le tableau I, figure, d'une part, la valeur de la fréquence Raman caractéristique de la liaison cétonique pour une cétone aliphatique à chaîne normale  $CH_3.(CH_2)_n.CO.(CH_2)_m.CH_3$  et, d'autre part, les valeurs de cette même fréquence pour les cétones obtenues en introduisant dans la molécule cétonique précédente un groupe  $C_6H_5$  en position  $\alpha$  par rapport au  $C=O$  (colonne I) et en position  $\beta$  (colonne II).

On voit que pour toutes les cétones  $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.CH_3$  étudiées (colonne I) la valeur de la fréquence  $\nu_{C=O}$  est la même ( $1685\text{ cm}^{-1}$ ) et que cette valeur est très inférieure à celle observée pour les cétones aliphatiques à chaînes normales ( $\nu_{C=O} = 1715\text{ cm}^{-1}$ ). On peut remarquer que l'introduction d'un méthyle en ortho dans la propiophénone n'amène pas de variation de la fréquence caractéristique  $\nu_{C=O}$ .

TABLEAU I.

$CH_3.(CH_2)_n.CO.(CH_2)_m.CH_3 \dots \nu_{C=O} = 1715\text{ cm}^{-1}$

| I                                         | $\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$ | II                               | $\nu_{C=O}$ en $\text{cm}^{-1}$ |
|-------------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| $C_6H_5.CO.CH_2.CH_3 \dots$               | 1686                            | $C_6H_5.CH_2.CO.CH_3 \dots$      | 1714                            |
| $o\text{-CH}_3.C_6H_4.CO.CH_2.CH_3 \dots$ | 1685                            |                                  |                                 |
| $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CH_3 \dots$          | 1685                            | $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CH_3 \dots$ | 1716                            |
| $C_6H_5.CO.(CH_2)_2.CH_3 \dots$           | 1685                            |                                  |                                 |



Spectres Raman des phénylalkoylecétone. — I. Propiophénone; II. o-méthylpropiophénone III. Hityrophénone; IV. Valérophénone.

Au contraire lorsque les groupes  $C_6H_5$  et  $CO$  sont séparés par un  $CH_2$ , l'introduction du groupe  $C_6H_5$  dans la molécule aliphatique à chaîne normale n'amène pas de dépression de la fréquence  $\nu_{C=O}$  et, ainsi, la benzylmétylcétone et la benzyléthylcétone possèdent une raie caractéristique du carbonyle cétonique de fréquence 1714-1716  $cm^{-1}$  (colonne II).

En ce qui concerne l'intensité de la raie caractéristique de la fonction cétonique, on peut noter que l'introduction d'un groupe  $C_6H_5$  en  $\alpha$  du  $CO$ , dans la molécule aliphatique à chaîne normale, provoque à côté de la dépression de la fréquence  $\nu_{C=O}$ , une augmentation très importante de l'intensité de cette raie.

Dans le tableau II, j'ai donné les valeurs de la fréquence Raman caractéristique de la liaison  $C=O$  d'une part, pour les cyclanones, en  $C_5$ ,  $C_6$  et  $C_7$  (colonne I) et, d'autre part, pour les benzoeyclanones; dans la colonne II sont données les valeurs de  $\nu_{C=O}$  relatives aux benzoeyclanones  $\alpha$  et dans la colonne III celles relatives aux benzocyclanones  $\beta$  (4).

Parmi ces produits, les indanones, qui sont solides à la température ordinaire, ont été étudiées à l'état de poudre cristalline et à l'état fondu. Mais pour l'indanone  $\beta$ , comme d'ailleurs pour la tétralone  $\beta$ , les spectres Raman n'ont pu être obtenus par l'excitatrice 4046 Å du Hg, car il a toujours été nécessaire d'utiliser un filtre Noviol A de pyrex afin d'éviter un fond continu intense.

TABLEAU II.

| I                                                | II                                                                                    | III                                                                                      |
|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$                         | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$                                                              | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$                                                                 |
| Cyclopentanone. { $\nu_1$ 1727<br>{ $\nu_2$ 1744 | Indanone $\alpha$ . { fondue..... 1711<br>{ poudre . { $\nu_1$ 1703<br>{ $\nu_2$ 1715 | Indanone $\beta$ . { fondue..... 1747 (?)<br>{ poudre . { $\nu_1$ 1739<br>{ $\nu_2$ 1751 |
| Cyclohexanone.. 1714                             | Tétralone $\alpha$ ..... 1682                                                         | Tétralone $\beta$ ..... 1717                                                             |
| Cycloheptanone. 1696                             | Benzosubérone $\alpha$ ..... 1676                                                     |                                                                                          |



Spectres Raman des benzylalcoylcétones. — I. benzylméthylcétone ; II. benzyléthylcétone.

Sur ce tableau II on observe que pour les benzocyclanones  $\alpha$  il existe une dépression très importante de  $\nu_{C=O}$  par rapport aux cyclanones correspondantes (même nombre d'atomes de C du cycle cétonique) tandis que pour les benzoeyclanones  $\beta$ , où le carbonyle est séparé du noyau benzénique par au moins un  $CH_2$ , la valeur de  $\nu_{C=O}$  est très voisine et légèrement supérieure à celles des cyclanones correspondantes.

La fréquence  $\nu_{C=O}$  des cétones cycliques tant en ce qui concerne les cyclanones (colonne I) qu'en ce qui regarde les benzoeyclanones  $\alpha$  et  $\beta$  (colonnes II et III) décroît systématiquement avec l'augmentation du nombre d'atomes de C du cycle cétonique.



On remarque pour quelques-unes des cétones du tableau II un dédoublement de la raie cétonique : d'une part, pour la cyclopentanone et, d'autre part, pour l'indanone  $\alpha$  et l'indanone  $\beta$  à l'état de poudre cristalline on observe deux raies cétoniques tandis que pour ces deux dernières substances étudiées à l'état fondu les clichés ne présentent qu'une seule raie cétonique. Dans le cas de la tétralone  $\beta$ , pour un cliché assez peu posé, j'ai pu observer également un dédoublement de la raie cétonique

$$(\nu_1 = 1708, \nu_2 = 1720 \text{ cm}^{-1}) (4).$$

Dans le cas des substances figurant sur le tableau II, on note, comme pour celles du tableau I, que la présence d'un groupe  $\text{C}_6\text{H}_4$  < en  $\alpha$  du carbonyle amène à côté de la dépression de  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  une augmentation importante de l'intensité de la raie Raman caractéristique de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ .

Sur le tableau III, j'ai indiqué les valeurs de la fréquence de la raie Raman caractéristique de la fonction  $\text{C}=\text{O}$  pour les cétones de formule générale  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH}_3$  (colonne I) et pour les benzocyclanones correspondantes  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} (\text{CH}_2)_n \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$ . L'examen des

valeurs de  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  montre que lorsque l'on passe de la propiophénone à l'indanone  $\alpha$  dont le cycle cétonique possède 5 chaînons, il y a une augmentation importante de la fréquence  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  tandis que la butyrophénone et la tétralone  $\alpha$  (cycle cétonique à 6 chaînons) ont très sensiblement une même valeur de cette fréquence et que le passage de la valérophénone à la benzosubérone  $\alpha$  (cycle cétonique à 7 chaînons) s'accompagne d'une diminution de la fréquence Raman  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ . On retrouve donc le fait observé dans les cas des cétones aliphatiques à chaînes normales et des cyclanones pour lesquelles la formation d'un cycle de  $n$  atomes de C amenait une augmentation de  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  pour  $n < 6$  et une diminution pour  $n > 6$ , tandis que le passage d'une hexanone à la cyclohexanone n'amenait pas de variation sensible de cette fréquence  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  (1).

TABLEAU III.

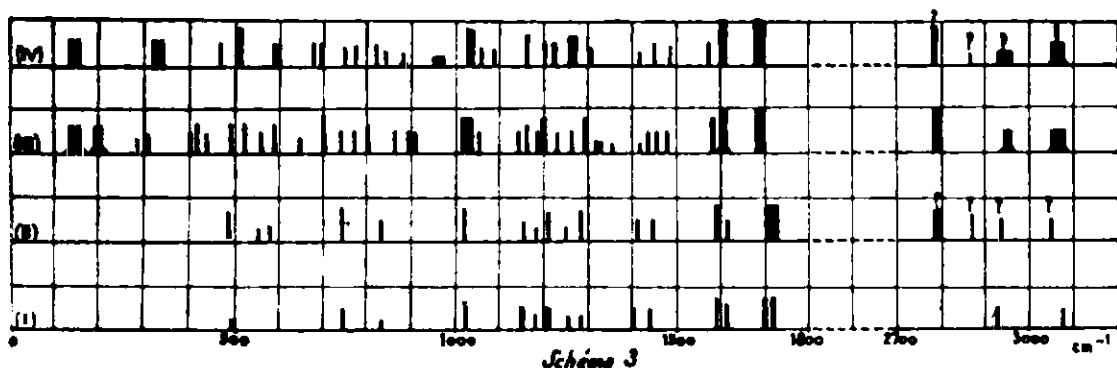
| I                                 | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ en $\text{cm}^{-1}$ | II                              | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ en $\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| Propiophénone.....                | 1686                                          | Indanone $\alpha$ (fondue)..... | 1714                                          |
| <i>o</i> -méthylpropiophénone.... | 1685                                          |                                 |                                               |
| Butyrophénone.....                | 1685                                          | Tétralone $\alpha$ .....        | 1682                                          |
| Valérophénone.....                | 1685                                          | Benzosubérone $\alpha$ .....    | 1676                                          |

TABLEAU IV.

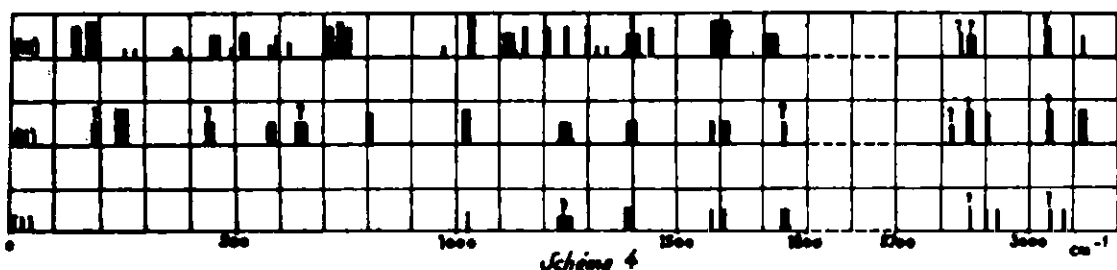
| I                       | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ en $\text{cm}^{-1}$ | II                                                                                       | $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ en $\text{cm}^{-1}$               |
|-------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Benzylméthylcétone..... | 1714                                          | Indanone $\beta$ (poudre). $\left\{ \begin{array}{l} \nu_1 \\ \nu_2 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1739 \\ 1751 \end{array} \right.$ |
| Benzyléthylcétone.....  | 1716                                          | Tétralone $\beta$ .....                                                                  | 1717                                                        |

Enfin, les résultats donnés dans le tableau IV permettent de comparer les valeurs de la fréquence de la raie caractéristique de la liaison cétonique pour les alcoylbenzylcétone (colonne I) et pour les benzocyclanones correspondantes (colonne II). De même

que dans le cas précédent, le passage de la benzylméthylcétone à l'indanone  $\beta$  s'accompagne d'une augmentation de la valeur de  $\nu_{C=O}$  tandis que pour la tétralone  $\beta$  la valeur de  $\nu_{C=O}$  est identique à celle de la cétone correspondante à chaîne ouverte, la benzyléthylcétone.



Spectres Raman des benzocyclanones  $\alpha$ . — I. Indanone  $\alpha$  en poudre ; II. Indanone  $\alpha$  fondue ; III. Tétralone  $\alpha$  ; IV. Benzosubérone  $\alpha$ .



Spectres Raman des benzocyclanones  $\beta$ . — I. Indanone  $\beta$  en poudre ; II. Indanone  $\beta$  fondue ; III. Tétralone  $\beta$ .

**B. — Spectres d'absorption ultra-violets.** — Pour l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen, j'ai opéré comme à l'ordinaire sur des solutions alcooliques ou cyclohexaniques de substances aux concentrations N/10, N/100, N/1000, N/10.000.

Sur les figures 1 et 2 j'ai tracé les courbes d'absorption dans l'ultra-violet de la diéthylcétone (courbes 1 et 1') et de la cyclopentanone (courbes 2 et 2') afin de les comparer à celle de la propiophénone (fig. 1, courbes 3 et 3') et de la benzylméthylcétone (fig. 2, courbes 3 et 3') d'une part et à celles de l'indanone  $\alpha$  (fig. 1, courbes 4 et 4') et l'indanone  $\beta$  (fig. 2, courbes 4 et 4') d'autre part.

Sur ces figures on peut observer que l'introduction d'un groupe  $C_6H_5$  dans la cétone aliphatique à chaîne normale entraîne des modifications profondes de l'absorption U-V. Le spectre de la benzylméthylcétone se différencie de celui qui résulterait de la superposition des spectres de la diéthylcétone et du toluène surtout par une augmentation de l'intensité d'absorption de la bande cétonique ; par contre, le spectre de la propiophénone, où les deux chromophores  $C_6H_5$  et  $CO$  sont liés directement, est très différent de celui de la benzylméthylcétone : l'intensité d'absorption est plus forte pour le spectre de la propiophénone et, de plus, la première branche ascendante de la courbe de cette substance est située plus près du visible que celles de la benzylméthylcétone et de la diéthylcétone.

Si l'on considère l'effet de la condensation d'un noyau benzénique avec la cyclopentanone, on observe également des modifications dues à la couleur propre du groupe  $C_6H_4$  et au couplage qui s'exerce entre les chromophores  $C_6H_4$  et  $CO$ . Les courbes de l'indanone  $\alpha$  (fig. 1, courbes 4 et 4') et de l'indanone  $\beta$  (Fig. 2, courbes 4 et 4') sont très différentes de celles de la cyclopentanone (fig. 1 et 2, courbes 2 et 2') et l'intensité d'absorption qui est beaucoup plus

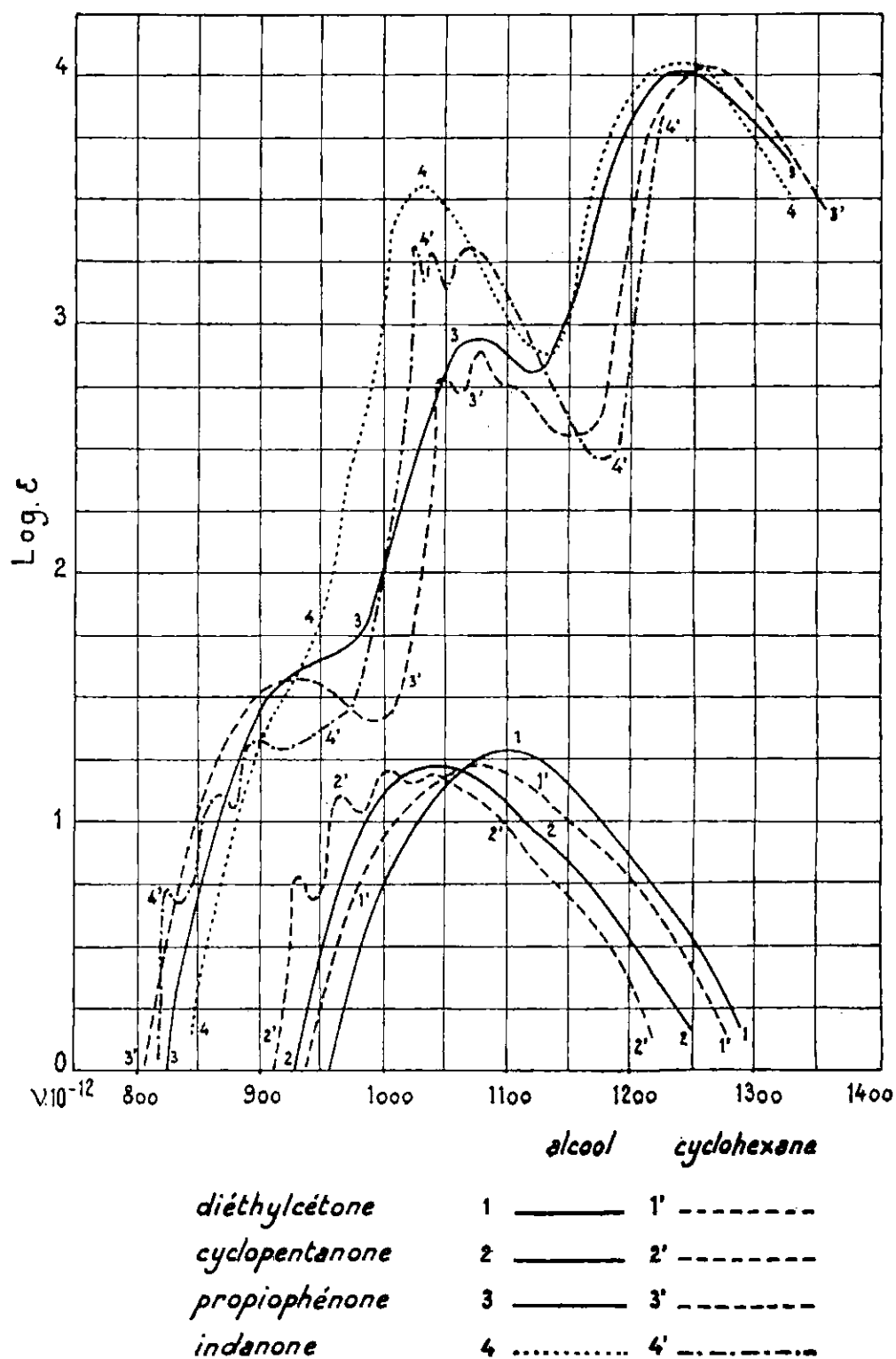


Fig. 1

forte pour les benzocyclanones l'est davantage pour l'indanone  $\alpha$  que pour l'indanone  $\beta$ , de plus la courbe de cette dernière substance est située plus loin du visible que celle de l'indanone  $\alpha$ .

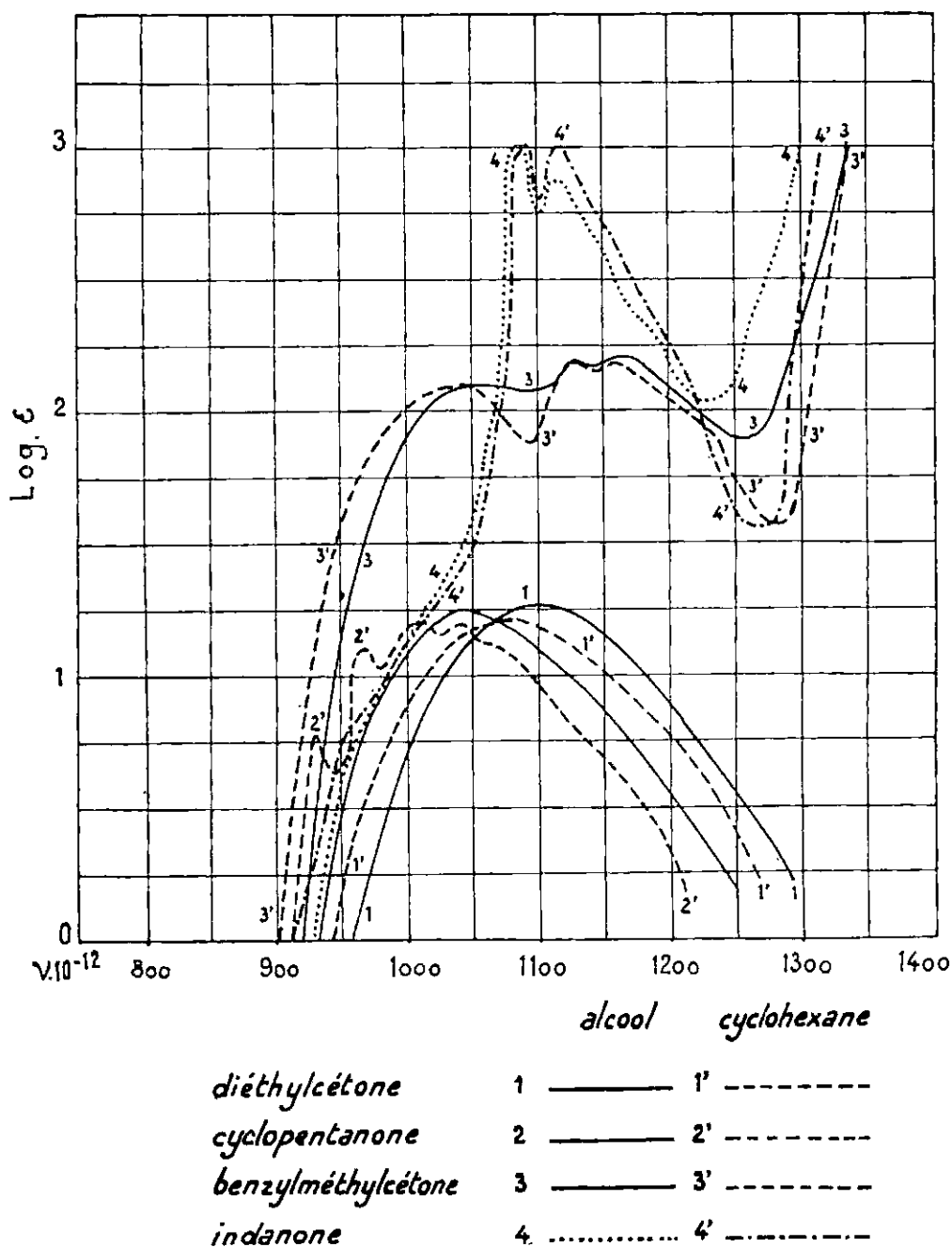


Fig. 2

Des observations tout à fait analogues peuvent être faites en considérant les figures 3 et 4 sur lesquelles sont tracées les courbes de la méthylbutylcétone (fig. 3 et 4, courbes 1 et 1') de la cyclohexanone (fig. 3 et 4, courbes 2 et 2'), de la butyrophénone (fig. 3, courbes 3 et 3'), de la benzyléthylcétone (fig. 4, courbes 3 et 3') et de la tétralone  $\alpha$  (fig. 3, courbes 4 et 4') et de la tétralone  $\beta$  (fig. 4, courbes 4 et 4').

Enfin sur la figure 5 j'ai tracé les courbes de la méthyl-*n*-amyl-

cétone (courbes 1 et 1'), de la cycloheptanone (courbes 2 et 2') et de la valérophénone (courbes 3 et 3') et benzosubérone  $\alpha$  (courbes 4 et 4').

De plus sur les figures 1, 2, 3 et 4 on peut remarquer que l'influence du solvant sur les spectres d'absorption des cétones possédant un noyau benzénique est plus importante lorsque le

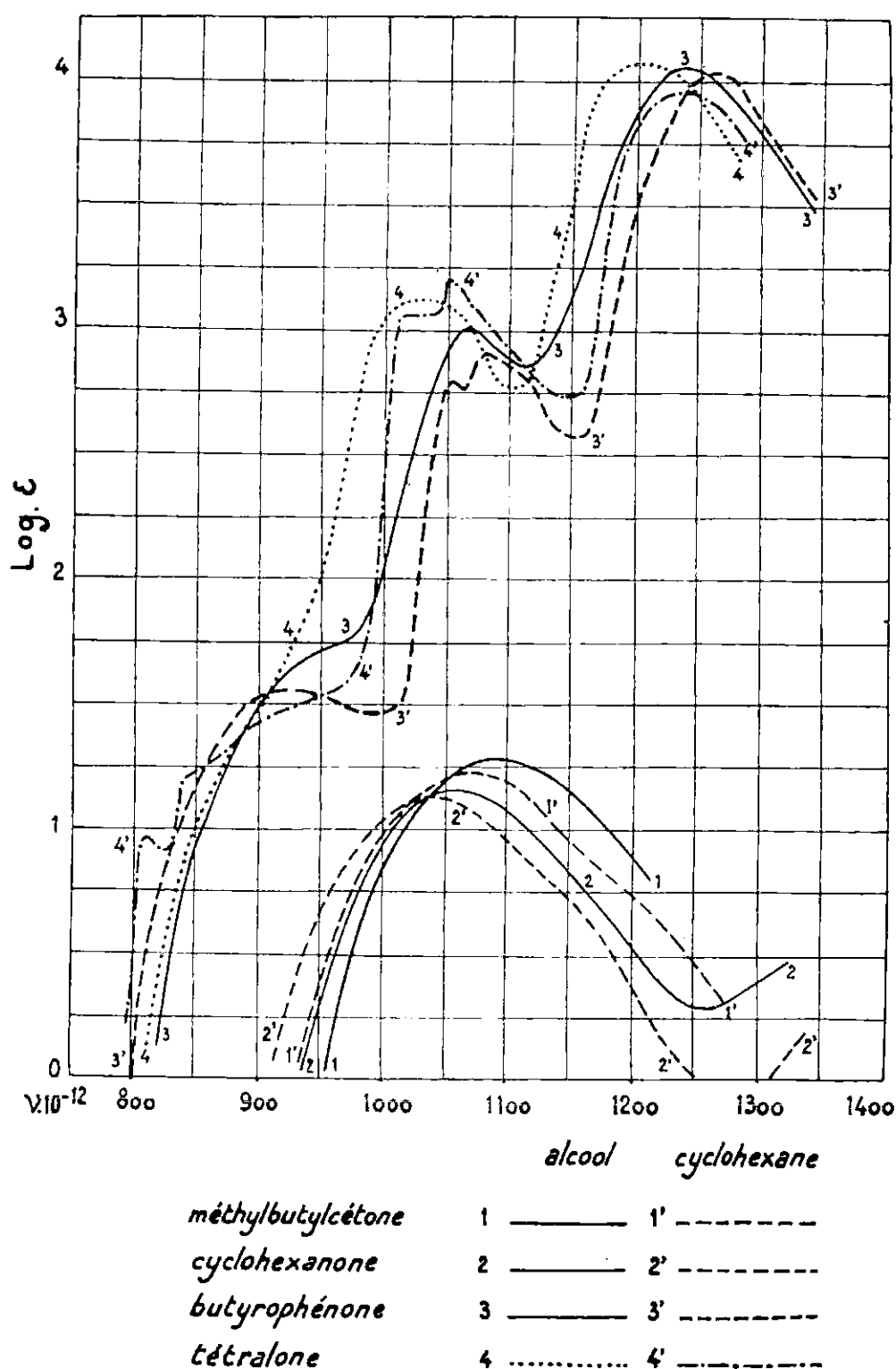


Fig. 3

carbonyle cétonique est lié directement au noyau benzénique, c'est-à-dire lorsque le couplage existant entre ces chromophores est plus grand.

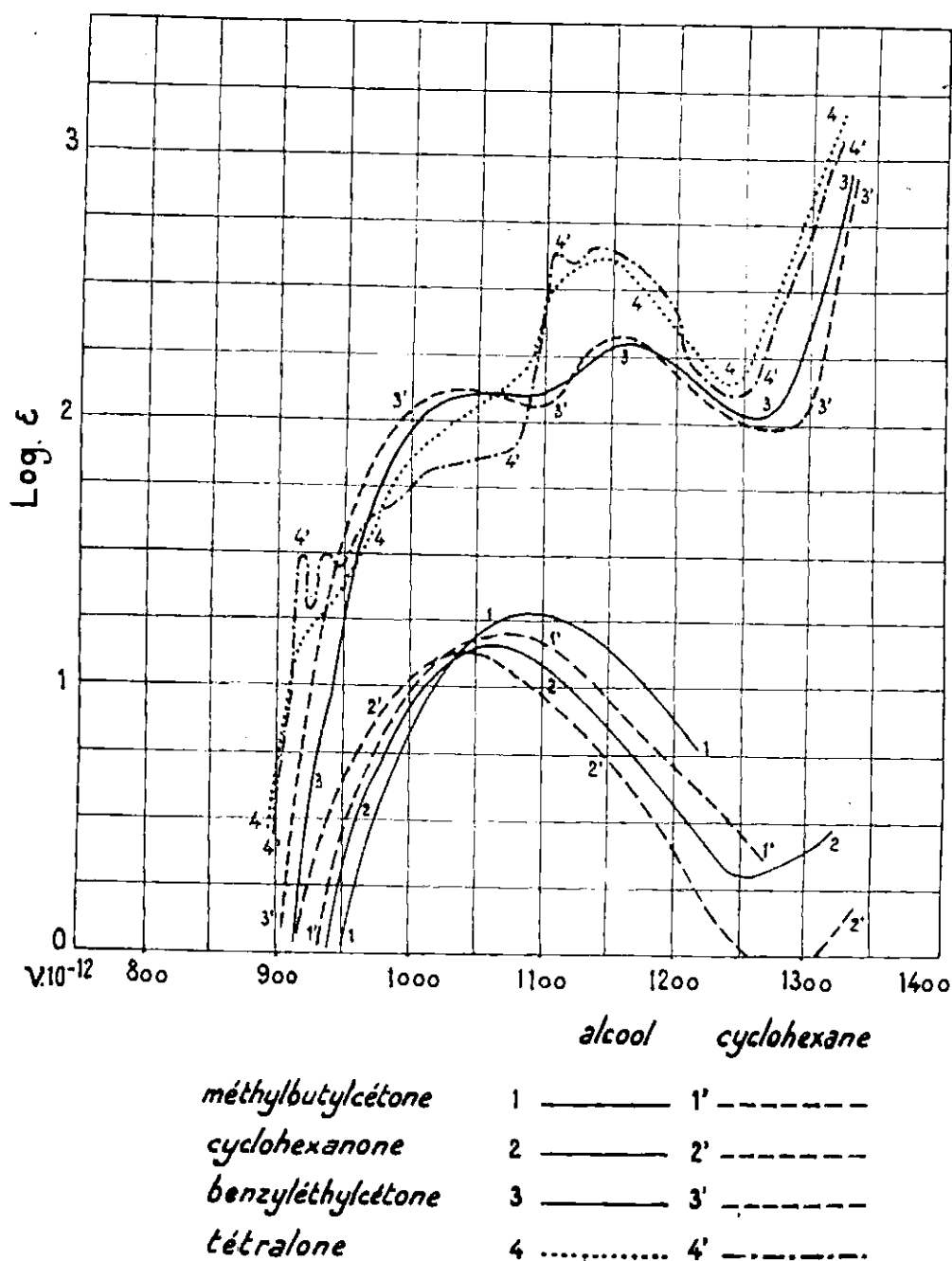


Fig. 4

## II. — Préparation et purification des substances.

La propiophénone et la butyrophénone ont été purifiées par distillations dans un appareil de pyrex entièrement rodé.

1°. — *o*-Méthylpropiophénone (Eb<sub>12</sub> : 99°). Cette substance a été obtenue avec un excellent rendement par action de l'*o*-méthylbenzonitrile (1 mol.) sur le bromure d'éthylmagnésium (1,5 mol.).

2. — Valérophénone (Eb<sub>15</sub> : 126-128°). Ce composé a été obtenu

avec un bon rendement par action du benzonitrile (1 mol.) sur le bromure de *n*-butylmagnésium. (1,5 mol.).

3. — *Benzylméthylcétone* ( $Eb_{16}$  :  $101^{\circ}$ ;  $Eb_{760}$  :  $213^{\circ}$ ). Cette cétone a été préparée par la méthode de Sabatier et Mailhe (5), en faisant arriver un mélange d'acides acétique et phénylacétique sur de l'oxyde manganoux chauffé vers  $420^{\circ}$ .

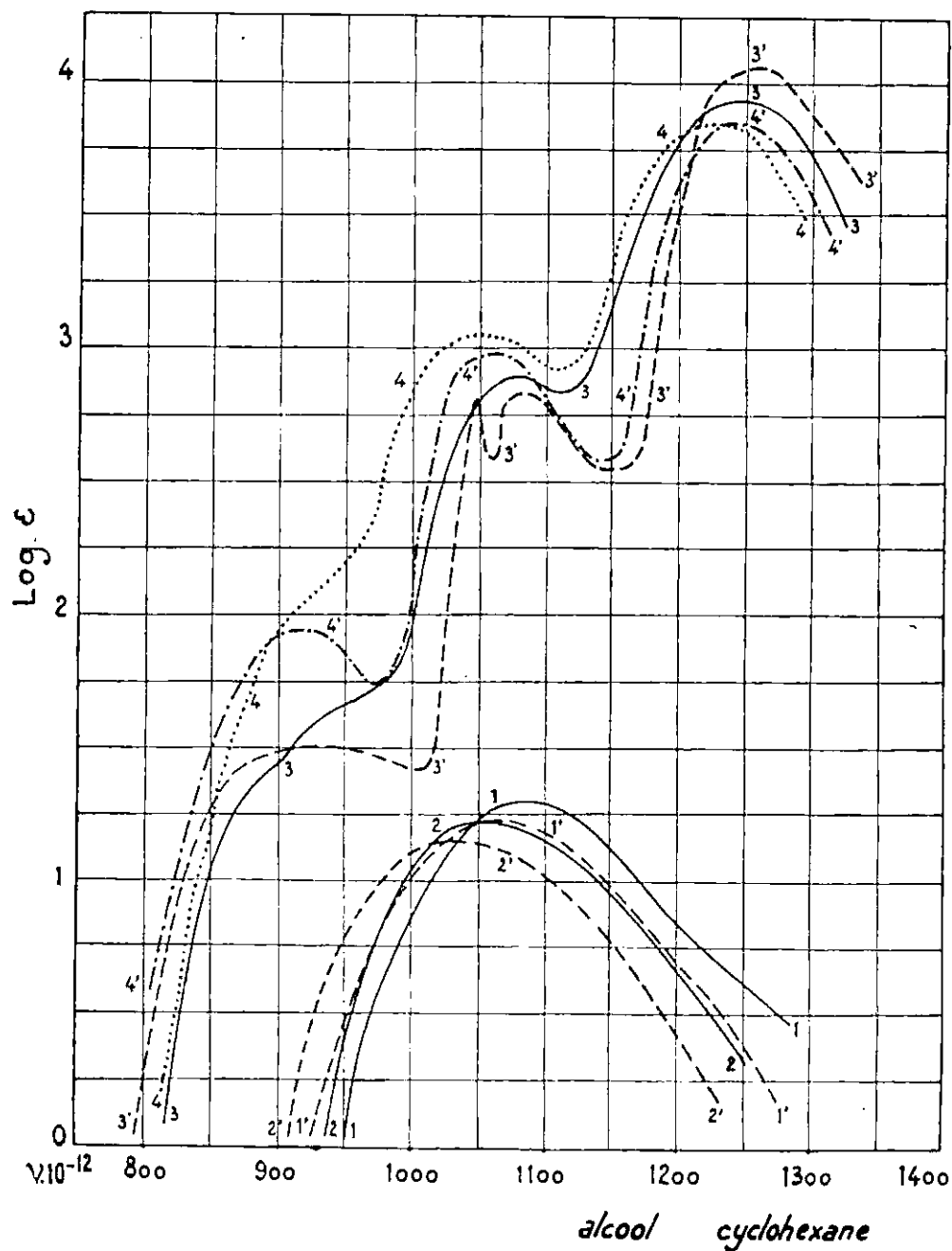


Fig. 5

Elle a été obtenue à l'état très pur en la régénérant de sa semicarbazone.

Le catalyseur, l'oxyde manganoux, était préparé en faisant arriver des vapeurs d'alcool méthylique sur du carbonate de Mn porté à 400-430°.

4°. — *Benzyléthylcétone* (Eb<sub>760</sub> : 226° ; Eb<sub>17</sub> : 112°). Cette substance a été préparée très aisément à l'état pur, comme la cétone précédente, en faisant passer un mélange des acides propionique et phénylacétique sur de l'oxyde manganoux maintenu vers 430-450°.

5°. — *Indanone α*, *tétralone α*, *benzosubérone α*. Ces trois substances ont été préparées en cyclisant les chlorures d'acides correspondants C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>.CO.Cl (1 mol.) au sein du benzène anhydre en présence de Cl<sub>3</sub>Al (1 mol.) (6).

*Indanone α* (Eb<sub>18</sub> : 127-132° ; P. F. 42°) a été obtenue avec un rendement de 73 0/0. Elle a été purifiée par distillations et cristallisations.

*Tétralone α* (Eb<sub>17</sub> : 132°). Obtenue avec un rendement de 75 0/0, cette cétone a été purifiée par distillations.

*Benzosubérone α* (Eb<sub>12</sub> : 139°). Cette substance préparée avec un rendement de 57 0/0 a été purifiée par distillations.

6°. — *Indanone β* (Eb<sub>13</sub> : 110-112° ; P. F. 58° ; son oxime P. F. 152° ; sa semicarbazone P. F. instantané 260°). Ce composé a été obtenu d'après Heusler et Schieffer (7) en hydrolysant le monométhyléther de l'indanediol par de l'acide sulfurique dilué. La cétone est entraînée à la vapeur d'eau et purifiée par distillations et cristallisations dans de l'éther de pétrole contenant une très faible quantité d'éther.

Le monométhyléther de l'indanediol (Eb<sub>17</sub> : 155-160°) a été obtenu suivant Hüchel (8) en traitant par du méthylate de Na l'oxybromure d'indène.

L'oxybromure d'indène (P. F. 130°) était lui-même préparé d'après ce dernier auteur (8) par action d'une solution aqueuse de brome et de bromure de potassium sur de l'indène en suspension dans l'eau. L'oxybromure d'indène a été purifié par des cristallisations dans l'alcool méthylique.

7°. — *Tétralone β* (Eb<sub>16</sub> : 136° ; son oxime P. F. 89-90° ; sa semicarbazone P. F. 192-195°). La tétralone β a été préparée suivant von Braun et Weissbach (9) en décomposant l'éther méthylique de l'iodométhylate de l'α-oxy-β-diméthylaminotétraline :



par un chauffage de quelques minutes à 180° et hydrolysant ensuite par de l'acide chlorhydrique 2N l'éther méthylique de la forme énolique de la tétralone β (Eb<sub>14</sub> : 132°).

L'éther méthylique de l'iodométhylate de l'α-oxy-β-diméthylaminotétraline (P. F. 174°) a été obtenu, d'après ces mêmes auteurs, à partir de l'α-oxy-β-diméthylaminotétraline par action de SO<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de HONa et traitement ultérieur par IK et HONa. Il a été purifié par des cristallisations dans l'alcool.

La préparation de l'α-oxy-β-diméthylaminotétraline (P. F. 38°) d'après von Braun, Braunsdorf et Kirschbaum (10), par condensation de la bromhydrine de la tétraline et de la diméthylamine,



présente l'inconvénient d'opérer en tubes scellés, ce qui ne permet de travailler que sur des quantités relativement faibles de produits, de plus les auteurs indiquent des rendements pouvant varier de 35 à 90 0/0.

En vue de simplifier la technique, j'ai, dans la condensation précédente, remplacé la base volatile par un de ses sels plus maniable (chlorhydrate, bromhydrate), de plus, j'ai opéré à pression ordinaire et à une température relativement basse (62°). J'ai ainsi pu obtenir l' $\alpha$ -oxy- $\beta$ -diméthylaminotétraline avec un rendement d'au moins 50 0/0 en agitant mécaniquement un mélange de bromhydrine de la tétraline (1 mol.) avec un sel de la diméthylamine (chlorhydrate ou bromhydrate) (1 mol.) en présence de  $\text{CO}_3\text{K}_2$  anhydre pulvérisé (1 mol.) en milieu alcoolique. Pendant l'agitation on maintient ce mélange vers 60° pendant 7 à 10 heures.

Après refroidissement on filtre et l'on distille l'alcool au bain-marie sous pression réduite. Le résidu est additionné de benzène qui précipite le sel de la diméthylamine qui éventuellement n'aurait pas réagi. La solution benzénique est ensuite concentrée au bain-marie sous pression réduite, le résidu abandonné cristallise rapidement (4).

Notons qu'à côté de la base cherchée nous avons obtenu un produit neutre de point d'ébullition  $\text{Eb}_{15}$  : 140-155°,  $\text{Eb}_{<1}$  : 127-130°; cette substance fournit une semicarbazone qui fond à 223°

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. Biquard, *C. R.*, 1937, 204, 1721; *Bull. Soc. Chim.*, 1940, t. 7, ....
- (2) M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Labaune, *Ann. Chim.*, 1931, 16, 302; M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Hoch, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 327.
- (3) D. Biquard, *C. R.*, 1937, 204, 1721; *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1230.
- (4) D. Biquard, *C. R.*, 1939, 208, 1096.
- (5) Sabatier et Mailhe, *C. B.*, 1914, 158, 830.
- (6) P. Amaot, *Bull. Soc. Chim.*, 1927, 41, 940; M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Hoch, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 2, 327.
- (7) Heusler et Schieffer, *Ber.*, 1899, 32, 30.
- (8) Hückel, *Lieb. Ann.*, 1935, 518, 175.
- (9) Von Braun et Weissbach, *Ber.*, 1930, 63, 3052.
- (10) Von Braun, Braunsdorf et Kirschbaum, *Ber.*, 1922, 55, 3646.

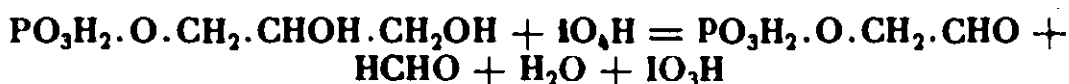
(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne).

**N° 4. — Recherches sur le diosephosphate. I. Son oxydation en acide phosphoglycolique. Préparation et quelques propriétés de cet acide; par MM. P. FLEURY et J. COURTOIS.**

(9.5.1940.)

L'ester phosphorique de l'aldéhyde glycolique ou diosephosphate  $\text{PO}_3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CHO}$ , oxydé par l'iode en présence de carbonate de sodium, donne l'acide phosphoglycolique  $\text{PO}_3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  isolé et caractérisé sous forme de sel barytique hydraté. Nous fournissons quelques prévisions sur les propriétés de l'acide phosphoglycolique, en particulier sur son hydrolyse par les phosphatases (§ bis).

*Introduction.* — En 1933, l'un de nous en collaboration avec R. Paris (4) a montré que l'acide glycérophosphorique est oxydé à froid par l'acide periodique selon le schéma :



Le nouveau monoester phosphorique qui apparaît dans cette réaction est celui de l'aldéhyde glycolique, le plus simple des sucres. Nous proposons de dénommer cet ester diosephosphate, par analogie avec ses homologues supérieurs les esters phosphoriques de la dioxyacétone et de l'aldéhyde glycérique couramment désignés sous le vocable de triosephosphates.

Le diosephosphate, tout comme l'aldéhyde glycolique, est, très instable et P. Fleury et R. Paris ne purent isoler l'ester ou ses sels à l'état de pureté absolue. La préparation la plus pure fut le sel barytique amorphe obtenu par précipitation alcoolique à chaud. Voici comment nous le préparons : 6 g. 48 de glycérophosphate disodique à 6  $\text{H}_2\text{O}$  sont dissous dans 440  $\text{cm}^3$  d'acide periodique N/10 (/M20) (obtenu par dissolution de 15 g. de periodate trisodique dans 150  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  N et de l'eau distillée Q. S. p. 1000). L'acide periodique est employé en léger excès (10/100) pour assurer l'oxydation totale du glycérophosphate. On ajoute au milieu 40  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  2N et laisse en contact une heure à la température ordinaire. Au bout de ce temps le periodate en excès et l'iodate formé sont réduits par addition de 20 g. d'iodure de potassium et 50  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  2N. Il se forme un abondant précipité amorphe d'iode qui est extrait par épuisements successifs au chloroforme.

La solution acide de diosephosphate est séparée, additionnée de 10 g. d'acétate de baryum et neutralisée exactement à la phtaléine par l'eau de baryte saturée à 50°. Le diosephosphate de baryum est précipité par addition d'un litre d'alcool à 90° et chauffage d'une demi-heure sur un bain-marie bouillant. On laisse ensuite reposer 12 heures à la température ordinaire ; le précipité qui s'est rassemblé sous forme d'une poudre blanche légère et amorphe est essoré sur Büchner, lavé à l'alcool et desséché dans le vide sulfurique.

Ce corps possède les propriétés d'un sel hydraté à  $2\text{H}_2\text{O}$ . Les

teneurs en baryum et phosphore organique concordent assez bien avec le pouvoir réducteur de la fonction aldéhydique vis-à-vis de l'hypoiodite. La phénylhydrazine se combine à la fonction aldéhydique du diosephosphate, ce qui s'accompagne de la libération de l'acide phosphorique et de l'apparition de l'osazone de l'aldéhyde glycolique (dihydrazone du glyoxal).

La transformation du diosephosphate en acide phosphoglycolique par oxydation au moyen de l'hypoiodite nous permet de confirmer la formation de ce diosephosphate à partir de l' $\alpha$ -glycérophosphate sous l'influence de l'acide periodique.

Cet acide phosphoglycolique a été isolé sous la forme d'un nouveau dérivé, le sel tribarytique hydraté  $(\text{Ba} \cdot \text{PO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2)_2\text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

L'acide phosphoglycolique a été identifié à celui préparé par Kiessling (7). Cet auteur l'avait obtenu comme produit secondaire de l'oxydation par le brome de l'acide  $\alpha$ -glycérophosphorique, réaction qui fournit comme produit principal l'acide phospho-3-glycérique. Kiessling a en outre isolé l'acide phosphoglycolique préparé par oxydation permanganique de cet acide phospho-3-glycérique naturel ou synthétique; cet auteur a décrit le sel acide de baryum cristallisant avec  $1\text{H}_2\text{O}$  non éliminable par chauffage à  $120^\circ$  dans le vide. Nous avons pu préparer ce sel acide à partir du sel neutre.

Nous décrivons successivement nos expériences sur la préparation et l'isolement de l'acide phosphoglycolique et quelques propriétés de cet acide, en particulier son hydrolyse diastasique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### A. Préparation et isolement du phosphoglycolate de baryum.

Nous croyons inutile de relater nos essais préliminaires d'oxydation du diosephosphate en acide phosphoglycolique, soit par le brome (1) soit par l'iode. Nous donnons simplement la technique à laquelle nous nous sommes arrêtés après de nombreuses expériences.

Le principe de cette préparation est le suivant : oxyder complètement l' $\alpha$ -glycérophosphate de sodium au moyen d'un léger excès d'acide periodique, puis *sans séparer le diosephosphate obtenu*, réduire par une quantité convenable d'iodure les composés oxygénés de l'iode en iode métallique, enflû utiliser immédiatement cet iode pour oxyder le diosephosphate en alcalinisant le milieu par un excès de carbonate neutre de sodium. L'oxydation terminée, le milieu est réacidifié, l'iode qui se sépare est éliminé par le chloroforme, et l'acide phosphoglycolique produit est précipité par addition d'acétate de baryum.

(1) L'oxydation par le brome est pénible, tandis que l'aldéhyde glycolique (dont le diosephosphate est l'éther) se transforme très facilement en acide glycolique par action du brome (Fischer et Landsteiner (5)).

Voici maintenant les détails de l'opération :

Dans un flacon de deux litres on mesure 800 cm<sup>3</sup> d'eau distillée et 20 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique officinal, on ajoute alors 12 g. 50 de periodate de sodium (Rhône-Poulenc ou préparé par la technique Lange-Paris (8)), quand le periodate est dissous par agitation on ajoute 13 g. d' $\alpha$ -glycérophosphate disodique à 6H<sub>2</sub>O (1), le sel se dissout rapidement par agitation; après deux heures de contact à la température ordinaire, l'addition de 25 g. d'iodure de potassium et de 8 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique officinal réduisent la majeure partie des dérivés oxygénés de l'iode; la dose d'iodure est d'ailleurs calculée en tenant compte du fait que l'oxydation des aldéhydes par l'hypoiodite entraînera la formation d'INa.

Une agitation énergique provoque l'apparition d'un abondant dépôt d'iode, le liquide surnageant après repos présente la teinte jaune pâle de la solution d'iode dans de l'eau distillée. On verse alors peu à peu et en agitant 60 g. de carbonate de sodium hydraté; après dix minutes d'agitation énergique la redissolution de l'iode est totale.

La solution est abandonnée 3 jours à la température ordinaire puis acidifiée par 18 cm<sup>3</sup> de ClH officinal, une vigoureuse agitation facilite l'élimination de CO<sub>2</sub> libéré tandis que de l'iode libre apparaît. Le liquide refroidi est transvasé dans une ampoule à décantation et la *presque totalité* de l'iode éliminée, par trois épuisements successifs avec 125 cm<sup>3</sup> de chloroforme. Nous avons vérifié que dans ces conditions le chloroforme n'entraîne que des traces de l'éther phosphorique.

15 g. d'acétate de baryum sont alors dissous dans la solution transvasée dans un flacon, qui est additionnée d'eau de baryte saturée à 40° jusqu'à décoloration de l'iode. Après 2 à 3 jours de repos à la température ordinaire on peut recueillir un abondant précipité qui a cristallisé progressivement le long des parois du récipient.

Le précipité est recueilli, essoré et repris par 1000 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique au 1/100°, neutralisé à la soude en présence de phtaléine. Une filtration rapide sur papier permet d'éliminer les traces de phosphate de baryum précipité. La solution sursaturée de phosphoglycolate cristallise rapidement en petits globules adhérents aux parois du vase, ces cristaux s'orientent en chaînettes microscopiques sinueuses analogues à celles des Streptocoques. Le sel recueilli est purifié par trois cristallisations successives dans les mêmes conditions.

### B. Caractère du phosphoglycolate de baryum.

(a) *Propriétés physiques.* — Le sel desséché dans le vide sulfurique se présente en plaquettes nacrées légères rappelant par leur aspect le salicylate de sodium commercial. Au microscope il se

(1) Nous exprimons nos remerciements à M. O. Bailly et M<sup>lle</sup> M. G. Bailly qui nous ont fourni les  $\alpha$ - et  $\beta$ - glycérophosphates utilisés au cours de ces recherches.

présente en amas de fines aiguilles allongées souvent groupées en paquets à forme de gerbe.

Il est très peu soluble dans l'eau, nous avons pu mesurer sa solubilité en évaporant 400 à 500 cm<sup>3</sup> de solution saturée, calcinant et dosant P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A 26° la solubilité correspond à 18 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par litre soit approximativement 0 g. 10 de sel par litre. A 49°, la solubilité est de 21 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par litre.

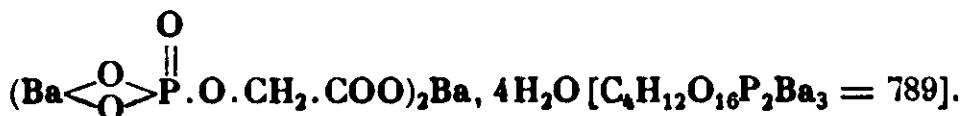
(b) *Propriétés chimiques.* — Le sel barytique ne contient pas de phosphore minéral, ne réduit pas le réactif de Nessler directement (absence d'aldéhydes) ou après action de l'acide periodique (absence d' $\alpha$ -glycérophosphate), Il n'est pas oxydable par l'acide periodique à froid; à chaud et en milieu concentré il ne donne pas avec le dioxy-1.7-naphtalène la teinte violet permanganate intense de la réaction d'Elgrûve (3) caractéristique de l'acide glycolique. Par chauffage prolongé au bain-marie une teinte rose violacé à peine perceptible se développe lentement, coloration qui peut être attribuée aux traces d'acide glycolique libéré par hydrolyse. Nous avons d'ailleurs vérifié que l'acide phosphoglycolique n'inhibe pas la réaction d'Elgrûve de l'acide glycolique ajouté au milieu.

Le sel barytique libère très lentement de l'acide phosphorique par chauffage avec SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N et n'en libère pas par chauffage avec NaOH N. Bien que purifié en milieu nitrique, il ne contient pas de nitrates, il était en effet possible d'envisager la formation d'un sel double avec le nitrate de baryum analogue à celui préparé par Karrer et Salomon (6) avec le  $\beta$ -glycérophosphate.

Le sel de baryum isolé est un hydrate à 4H<sub>2</sub>O dont la déshydratation est lente et pénible. En 9 heures la perte d'eau est 6,6 0/0 à 100° dans le vide; le reste de l'eau ne s'élimine que vers 200°, la perte totale est alors de 9,18 0/0 (théorie 9, 11).

Le sel partiellement desséché à 100° et exposé à l'air ne reprend pratiquement pas d'eau à la température ordinaire.

L'analyse de divers échantillons du sel hydraté obtenus au cours de préparations distinctes a fourni les résultats ci-dessous qui permettent de lui appliquer la formule suivante :



|             |         |                         |                                                 |                                                                       |
|-------------|---------|-------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Analyse (1) | Trouvé  | C 0/0 6,09; 6,12        | H 0/0 1,70; 1,62                                | Résidu fixe 0/0 75,62; 76,04                                          |
|             |         | Baryum 0/0 52,01; 52,10 | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0/0 17,84; 17,78. |                                                                       |
|             | Calculé | C 0/0 6,08              | H 0/0 1,51                                      | Résidu fixe 0/0 (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> 76,20 |
|             |         | Baryum 0/0 52,27        | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0/0 17,97.        |                                                                       |

(1) Nous remercions M. Willemart qui a effectué les semi-microanalyses de notre produit.

### C. Préparation du sel acide de baryum.

Le sel tribarytique permet de préparer le sel acide décrit par Kiessling (7). En broyant au mortier le sel tribarytique avec la quantité théorique de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> dilué nous n'avons pas obtenu de résultats encourageants, une partie du sel tribarytique n'est pas

décomposée et il se fait un mélange de l'ester acide libre et du sel acide. Nous avons préféré dissoudre le sel tribarytique dans le minimum d'acide chlorhydrique dilué et ramener à la neutralité à l'hélianthine par de la soude diluée; en ajoutant 30 0/0 d'alcool à 96° on obtient rapidement un précipité blanc cristallin se présentant en gros prismes entrecroisés. Il correspond au sel décrit par Kiessling.



Ba O/O Trouvé 44,0 Calculé 44,28  $\text{P}_2\text{O}_5$  O/O Trouvé 22,4-22,7 Calculé 22,95

La molécule d'eau de cristallisation n'est pas éliminée par chauffage à 100° dans le vide (1).

#### D. Hydrolyse diastasique du phosphoglycolate.

Kiessling (7) a indiqué sans plus de détails que l'acide phosphoglycolique était hydrolysé par la phosphatase.

Nous avons étudié le comportement de notre acide en présence de phosphatases de deux sources différentes : la phosphatase d'Amande douce et la taka-diastrase.

(1) *Hydrolyse par la phosphatase d'Amande.* — Nous avons déterminé le  $p_{\text{H}}$  optimum d'hydrolyse et comparé la vitesse d'hydrolyse à celle de l'hydrolyse du  $\beta$ -glycérophosphate.

TABLEAU I.

| $p_{\text{H}}$                           | 3,4    | 3,9 | 4,6 | 4,95 | 5,3 | 5,5 | 5,75  | 6,0   | 6,25 | 6,5 | 7,4 |
|------------------------------------------|--------|-----|-----|------|-----|-----|-------|-------|------|-----|-----|
| $\text{P}_2\text{O}_5$ libéré en mg..... | Traces | 12  | 15  | 15   | 15  | 16  | 12,75 | 12,25 | 10,5 | 6,5 | 0   |

TABLEAU II.

|                                             |      |      |      |      |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|
| Durée de l'hydrolyse à 37° (en heures)..... | 17   | 41   | 64   | 136  |
| Pourcentage d'hydrolyse. {                  |      |      |      |      |
| Phosphoglycolate.....                       | 43,2 | 66,0 | 75,6 | 86,4 |
| $\beta$ -glycérophosphate....               | 71,3 | 90,7 | 99   | 100  |

TABLEAU III.

| $p_{\text{H}}$                           | 3,1 | 3,4 | 3,7  | 3,9 | 4,3 | 4,6 | 5,1 | 5,35 | 5,65 | 6,1  | 6,5  | 7,4  |
|------------------------------------------|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|
| $\text{P}_2\text{O}_5$ libéré en mg..... | 0   | 1,0 | 5,25 | 9,5 | 9,5 | 9,0 | 6,0 | 5,5  | 7,0  | 8,75 | 12,5 | 0,75 |

(a)  $p_{\text{H}}$  optimum. — 3 g. 78 de sel tribarytique sont dissous dans 40 cm<sup>3</sup> de ClHN, le baryum est précipité par 10 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 20 0/0, après filtration la solution dans laquelle l'on dissout 10 g.

(1) Nous avons également obtenu un autre dérivé barytique de l'acide phosphoglycolique dont les événements ne nous ont pas permis de poursuivre l'étude. La solution saturée de phosphoglycolate tribarytique obtenue par neutralisation de la solution acide donne immédiatement par chauffage à 100° un précipité amorphe hygroscopique perdant son eau à 100° ou dans le vide et la reprenant à l'air. Ce corps ne devient bien sec que par chauffage à 160°.

de citrate trisodique est neutralisée à la phtaléine et amenée à 200 cm<sup>3</sup> par addition d'eau distillée, la solution obtenue est environ M/20; 10 cm<sup>3</sup> de cette solution sont mélangés à 10 cm<sup>3</sup> de suspension de phosphatases d'Amande (émulsine Hérissé) à 1/500, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N q. s. pour ajuster au  $p_H$  désiré et H<sub>2</sub>O q. s. : 50 cm<sup>3</sup>

Le phosphore minéral libéré après 24 heures à 37° est dosé après élimination des protéines et précipitation sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien selon le protocole habituellement utilisé par l'un de nous (1) (2). Nos résultats sont réunis dans le tableau 1.

Le  $p_H$  optimum se situe vers 5,5 mais l'optimum est assez aplati du côté de la zone acide, la courbe d'activité en fonction de  $p_H$  se rapproche de celles d'autres esters mono-orthophosphoriques : (esters méthylique, glycolique, *n*-butylique, allylique). J. Courtois et M<sup>lle</sup> J. Manouvrier (2).

(b). *Comparaison avec l'hydrolyse du  $\beta$ -glycérophosphate.* — A 100 cm<sup>3</sup> de phosphoglycolate ou de glycérophosphate M/40 nous avons ajouté de l'acide sulfurique N q. s. pour obtenir un  $p_H$  de 5,95, 0 g. 30 de phosphatase d'Amande et de l'eau q. s. p. 115 cm<sup>3</sup>. Les pourcentages d'hydrolyse des deux substrats sont indiqués dans le tableau 2.

L'acide phosphoglycolique est hydrolysé plus lentement que l'acide  $\beta$ -glycérophosphorique, la différence est à peu près de même ordre que celle que l'on relève entre l'hydrolyse de cet acide  $\beta$ -glycérophosphorique et celle des acides *n*-propyl et *n*-butyl monoorthophosphoriques. J. Courtois et M<sup>lle</sup> J. Manouvrier (2).

(II) *Hydrolyse par la taka-diaстase.* — Nous avons déterminé le  $p_H$  optimum de cette hydrolyse. 10 cm<sup>3</sup> de solution M/20 de phosphoglycolate sont mélangés à 10 cm<sup>3</sup> de citrate trisodique à 5 0/0, SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N en quantités variables pour ajuster à un  $p_H$  déterminé, 0 g. 10 de taka-diaстase en poudre (Parke-Davies) et de l'eau distillée q. s. p. 50 cm<sup>3</sup>.

Après 24 heures à 37° l'acide phosphorique est précipité directement par la mixture magnésienne et dosé par la méthode de Copaux.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau 3. La courbe d'activité en fonction du  $p_H$  présente deux optima, le premier vers 3,9-4,3 et le second plus saillant vers 6,5. Le premier optimum correspond à celui que l'un de nous (1) avait observé avec les  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates et les propyl et isopropylphosphates en présence de tampon citrique. Le second qui ne s'observe pas en milieu citrique avec les glycérophosphates et les propylphosphates a été signalé par Neuberg et Schuchardt (9) précisément avec des éthers phosphoriques possédant une fonction acide organique : acides phosphopyruvique, phosphoglycérique et phosphotartrique.

Nous avons ainsi une confirmation indirecte de la présence d'une fonction acide organique dans notre ester phosphorique.

Comment interpréter ce second optimum ? Il est généralement admis (1) que la taka diaстase renferme deux phosphatases de types différents. Il est possible que la phosphatase dont l'optimum se place vers 6, hydrolyse beaucoup plus facilement les esters phosphoriques d'acides alcools que les autres esters.

### Conclusions.

Le diosephosphate (ester monoorthophosphorique de l'aldéhyde glycolique) est oxydé par l'hypoiodite en acide phosphoglycolique identifié sous forme d'un nouveau corps le sel tribarytique hydraté  $(\text{BaPO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2 \text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , ce sel peu soluble dans l'eau permet d'en préparer le sel acide précédemment décrit par Kiessling.

L'acide phosphoglycolique est hydrolysé par les phosphatases d'Amande douce et de la taka-diastrase : l'hydrolyse par cette dernière est analogue à celle des autres esters phosphoriques d'acides alcools.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) COURTOIS (J.) *Th. Doct. Sc. Phys.*, Paris 1938.
- (2) COURTOIS (J.) et MANOUVRIER (M<sup>lle</sup> J.) *C. R. Soc. Biol.*, 1939, 131, 57 et *Enzymologia*, 1939, 6, 342.
- (3) ELGRUBE, *Z. Anal. Chem.*, 1922, 89, 121.
- (3 bis) FLEURY (P.) et COURTOIS (J.), *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 209, 219.
- (4) FLEURY (P.) et PARIS (R.) *J. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470.
- (5) FISCHER (E.) et LANDSTEINER (K.) *Ber.*, 1892, 25, 2549.
- (6) KARRER (P.) et SALOMON (H.), *Helv. Chim. Acta.*, 1926, 9, 3.
- (7) KIESSLING (W.) *Ber.*, 1935, 68, 243.
- (8) LANGE (J.) et PARIS (C.), *J. Pharm. et Chim.*, 1935, 21, 403.
- (9) NEUBERG (C.) et SCHUCHARDT (W.), *Enzymologia*, 1936, 1, 39.

Travail des laboratoires de Chimie Biologique  
(Professeur H. Hérissé) et Hydrologie (P. Fleury, Chargé de Cours)  
de la Faculté de Pharmacie de Paris.

### N° 5. — Recherches sur le diosephosphate. II. — Hydrolyse chimique et diastasique; par MM. Paul FLEURY et Jean COURTOIS.

(9.5.1940.)

Les esters monoorthophosphoriques des alcools saturés et des polyols sont des corps très résistants à l'action des acides dilués et pratiquement inattaquables par les alcalis dilués. Les triosephosphates, esters phosphoriques de l'aldéhyde glycérique et de la dioxycétone, sont par contre hydrolysés assez facilement par les acides dilués et décomposés très rapidement par les alcalis dilués.

Nous avons étudié le comportement de leur homologue inférieur, le diosephosphate; nous montrons qu'il est facilement hydrolysé par les acides dilués à une vitesse qui se rapproche de la vitesse d'hydrolyse des triosephosphates, mais, tandis que ces derniers, sous l'action des acides dilués, donnent de l'acide phosphorique et du méthylglyoxal (et non pas l'aldéhyde glycérique ou la dioxycétone), le diosephosphate libère de l'acide phosphorique et de l'aldéhyde glycolique. L'hydrolyse acide du diosephosphate et son hydrolyse diastasique par la phosphatase d'Amande donnent les mêmes produits.

La soude diluée libère lentement et partiellement l'acide phosphorique du diosephosphate qui est beaucoup moins alcalinolabile que les triosephosphates (7 bis).



*Introduction.* — Les esters monoorthophosphoriques des alcools gras ou éthyléniques et des polyols ne sont pratiquement pas saponifiés par les alcalis dilués,

Dès 1898, Cavalier (3) a montré que les sels des monoesters acides (méthylique, éthylique, allylique) sont pratiquement indécomposables en solution aqueuse ou alcaline, même à 90°.

Par la suite Plimmer et Scott (20) ont montré que le glycérophosphate résistait à l'action des alcalis. Enfin l'un de nous, avec Sutu (11), a pu observer que les  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates n'étaient pratiquement pas hydrolysés par la soude concentrée après une ébullition de 8 heures.

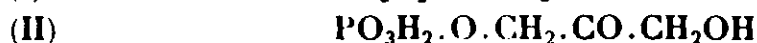
Par contre les acides dilués hydrolysant, bien que très lentement, les monoesters phosphoriques, Cavalier (3), Plimmer et Scott (20), O. Bailly (2), Fleury et Sutu (11), etc... A la différence des hydrolyses classiques des sucres, éthers-sels, etc..., les acides faibles comme l'acide acétique dédoublent plus rapidement les glycérophosphates que les acides forts. Malengreau et Prigent (17). On a interprété cette stabilité particulière des monoesters phosphoriques en les assimilant non à des éthers-sels mais à des éthers-oxydes ; l'oxhydrile des phosphates monoacides se comporte comme un oxhydrile phénolique. Comme le signale O. Bailly (2), « King et Pyman ont montré que de même que les phénates alcalins réagissent sur l' $\alpha$ -monochlorhydrine de la glycérine en solution aqueuse pour donner naissance aux phénoxypropanediols, le phosphate neutre de sodium, dans les mêmes conditions, réagit sur la même chlorhydrine avec formation d' $\alpha$ -glycérophosphate de sodium ». Bailly (2) a également pu généraliser cette observation en préparant divers esters phosphoriques en faisant réagir les iodures d'alcoyle sur le phosphate trisodique.

Parmi les faits les plus caractéristiques qui montrent l'analogie entre la liaison monoester phosphorique et la fonction éther-oxyde on peut citer une expérience de Karrer et Benz (14) ; les acides dilués réagissent sur le diméthoxy- $\alpha$ -glycérophosphate de diméthyle en libérant très lentement l'acide phosphorique ; cette libération ne s'accompagne pas comme l'on pourrait le prévoir de celle du  $\beta$ . $\gamma$ -diméthoxyglycérol mais de celle du glycérol. Ainsi l'acide phosphorique et les deux méthoxy sont libérés en même temps.

Au cours de ces dernières années, les nombreuses recherches effectuées sur les processus intermédiaires de la dégradation des glucides par les êtres vivants ont permis l'isolement de nouveaux esters phosphoriques.

Certains de ces esters ne présentent pas le caractère dit « d'éther-oxyde » des autres esters phosphoriques ; en effet les esters possédant une fonction aldéhydique ou cétonique au voisinage de la fonction alcoolique unie à l'acide phosphorique sont facilement dédoublés par les alcalis et les acides.

Les triosephosphates sont les esters de l'aldéhyde glycérique (I) et de la dioxycétone (II).



Ces deux corps isomères sont totalement décomposés par la soude normale en quelques minutes à la température ordinaire, l'acide phosphorique est mis en liberté et le triose donne de l'acide lactique Meyerhof et Lohmann (18).

A 100° les acides dilués dédoublent rapidement les triosephosphates en acide phosphorique et méthylglyoxal. Kiessling (15).

D'autres esters où la fonction aldéhydique est au voisinage de la liaison ester sont également très acidolabiles : ce sont l'acide glucose-1-phosphorique ou ester de Cori, Kiessling (16) les acides mannose-1 et galactose-1-phosphorique Colowick (4).

Il nous a paru intéressant de rechercher si le diosephosphate se comportait comme les esters phosphoriques type éther-oxyde ou bien au contraire perdait ce caractère comme ses homologues supérieurs les triosephosphates. Nous avons ainsi été amenés à envisager successivement l'action sur le diosephosphate des alcalis, des acides dilués et d'un réactif moins brutal, mais plus spécifique, la phosphatase d'Amande douce.

#### (I) Action des alcalis sur le diosephosphate.

Nous avons étudié l'action de la sonde normale sur le diosephosphate. Nous avons suivi le protocole opératoire suivant : 5 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate environ M/10 (1) sont oxydés en diosephosphate par contact de 10 minutes à 20° avec 10 cm<sup>3</sup> d'acide périodique N/10, le milieu étant acidifié par 2 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N. L'oxydation terminée, l'acidité du milieu est neutralisée par 1,4 cm<sup>3</sup> de soude 2N, le liquide amené à 20 cm<sup>3</sup> est mélangé à 20 cm<sup>3</sup> de soude 2N. Le flacon est plongé dans un bain-marie bouillant. A ce flacon est adapté un réfrigérant à reflux.

L'acide phosphorique libéré est dosé par la technique de Copaux (5) après isolement préalable sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien.

Dans le tableau I nous avons groupé les résultats obtenus. Nous avons calculé la constante des réactions monomoléculaires  $K = \frac{1}{t}$

$\log \frac{a}{a-x}$ .  $x$  est la proportion de substance de concentration ini-

TABLEAU I.

| Durée<br>de la réaction<br>(en heures) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré<br>en mg. | K $\times 10^3$         |                        |
|----------------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|
|                                        |                                                | Hydrolyse<br>de 100 0/0 | Hydrolyse<br>de 50 0/0 |
| 0,16                                   | 5,75                                           | 10,89                   | 29,8                   |
| 0,33                                   | 7,5                                            | 9                       | 21                     |
| 0,75                                   | 10,8                                           | 6,14                    | 16,2                   |
| 1,0                                    | 11,25                                          | 4,84                    | 13                     |
| 1,5                                    | 11,75                                          | 3,41                    | 9,4                    |
| 2,25                                   | 14,25                                          | 2,91                    | 9,7                    |
| 3,0                                    | 14,5                                           | 2,23                    | 7,8                    |
| 6,0                                    | 16                                             | 1,28                    | 5,7                    |
| 12,0                                   | 18                                             | 0,71                    | "                      |
| 21,0                                   | 19                                             | 0,41                    | "                      |

(1) 5 cm<sup>3</sup> de cette solution renferment 34,5 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

tiale  $\alpha$ , décomposée au temps  $t$  ( $t$  en secondes-logarithmes vulgaires).

Nous avons d'abord calculé  $K$  comme si la réaction provoquait la libération de la totalité du phosphore. Mais comme cette libération n'excède que difficilement 50 0/0 du phosphore, nous avons aussi calculé  $K$  comme si la réaction ne portait que sur la moitié du phosphore.

La soude libère donc lentement et incomplètement l'acide phosphorique du diosephosphate, cette libération ne dépasse que très difficilement 50 0/0 et n'est pas une réaction monomoléculaire, la vitesse de réaction diminuant régulièrement. On pouvait supposer que par une sorte de cannizzarisation le diosephosphate donnait un ester stable et un autre alcalinolabile, si cela se produit l'ester alcalinolabile n'est pas hydrolysé selon une réaction monomoléculaire car la constante des réactions monomoléculaires calculée pour l'hydrolyse de 50 0/0 du phosphore total diminue régulièrement au cours de la réaction.

A 37° on retrouve sensiblement les mêmes résultats, la libération du phosphore étant plus lente, nous avons jugé inutile de réunir dans le tableau II les valeurs de  $K$  qui pour la libération des 50 0/0 du phosphore diminuent régulièrement comme à 100°.

TABLEAU II.

|                                                        |     |     |   |    |      |      |    |    |
|--------------------------------------------------------|-----|-----|---|----|------|------|----|----|
| Journées de contact à 37° . . . . .                    | 0,3 | 1   | 2 | 3  | 6    | 12   | 14 | 22 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en mg. libérés . . . . . | 3   | 5,8 | 8 | 11 | 11,5 | 13,5 | 16 | 15 |

Nous pouvons en déduire que le diosephosphate est considérablement plus alcalinolabile que les esters phosphoriques « type éther-oxyde », toutefois l'alcalinolabilité est infiniment plus faible que celle des triosephosphates. Nous nous proposons d'étudier plus complètement l'action de la soude sur le diosephosphate mais les événements nous ont empêchés de poursuivre ces recherches.

### (II) Action des acides sur le diosephosphate.

Nous avons utilisé 2 acides minéraux ClH et SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N et un acide organique CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H N; le diosephosphate a été obtenu comme dans les expériences avec la soude normale, mais en substituant à cette dernière 20 cm<sup>3</sup> de ClH ou SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2N. Les chiffres rassemblés dans le tableau III montrent que les 2 acides hydrolysent très rapide-

TABLEAU III.

| ClH N               |                                             | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N |                                             |
|---------------------|---------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|
| Minutes d'hydrolyse | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg. | Minutes d'hydrolyse              | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg. |
| 5                   | 11,25                                       | 5                                | 6,25                                        |
| 10                  | 19,75                                       | 10                               | 14,75                                       |
| 15                  | 28,75                                       | 15                               | 19,5                                        |
| 30                  | 33                                          | 30                               | 28,25                                       |
| 60                  | 34                                          | 45                               | 34,5                                        |

ment le diosephosphate. Cette rapidité ne nous a pas permis de déterminer la constante de la réaction monomoléculaire d'hydrolyse car la réaction n'est pas régulière pendant le temps qui sépare le moment initial où le flacon est plongé dans le bain-marie de celui où la température de son contenu est voisine de 100°.

Par interpolation graphique nous avons pu déterminer la durée de la réaction nécessaire pour que l'hydrolyse atteigne 50 0/0 : 8 minutes environ en milieu chlorhydrique et 12 minutes en milieu sulfurique.

Il est également possible d'hydrolyser le diosephosphate par les acides dilués à 37°, dans ces conditions nous avons pu mesurer la constante des réactions monomoléculaires (Tableau IV).

TABLEAU IV.  
Hydrolyses à 37°.

| ClH <sub>3</sub> N               |                                             |                         | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N |                                             |                     |
|----------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|
| Durée de l'hydrolyse (en heures) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg. | K × 10 <sup>3</sup> (1) | Durée de l'hydrolyse (en heures) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg. | K × 10 <sup>3</sup> |
| 8                                | 8,7                                         | 44,8                    | 8                                | 4,25                                        | 20,1                |
| 24                               | 20,6                                        | 46,8                    | 24                               | 12,1                                        | 22,1                |
| 31                               | 21,5                                        | 38,9                    | 48                               | 23,5                                        | 29,5                |
| 40                               | 26,5                                        | 45,5                    | 72                               | 27                                          | 26,4                |
| 48                               | 27,5                                        | 41,5                    | 312                              | 34                                          |                     |

$$(1) K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} \quad t \text{ en secondes, log vulgaires.}$$

Comme à 100° l'acide chlorhydrique hydrolyse le diosephosphate plus rapidement que l'acide sulfurique. A 37° les hydrolyses par les deux acides se comportent comme des réactions monomoléculaires.

Nous avons complété ces essais en étudiant l'hydrolyse dans l'acide acétique N.

TABLEAU V.

| 37°                          |                                             |  | 100°                             |                                             |                     |
|------------------------------|---------------------------------------------|--|----------------------------------|---------------------------------------------|---------------------|
| Durée d'hydrolyse (en jours) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg. |  | Durée de l'hydrolyse (en heures) | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg. | K × 10 <sup>3</sup> |
| 1                            | 0                                           |  | 0,5                              | 2,75                                        | 20,3                |
| 10                           | 2,4                                         |  | 1                                | 6,75                                        | 26,6                |
| 77                           | 17,25                                       |  | 2                                | 11,6                                        | 25,1                |
|                              |                                             |  | 3                                | 13,5                                        | 20,3                |
|                              |                                             |  | 6                                | 25,75                                       | 28,4                |

Ces essais montrent que l'acide acétique hydrolyse beaucoup plus lentement le diosephosphate que les acides forts, l'hydrolyse acétique à 37° et 100° se comportant comme une réaction monomoléculaire. Ces faits semblent nettement différencier le diosephosphate des glycérophosphates hydrolysés plus rapidement par les acides organiques que par les acides minéraux. Malengreau et Prigent (17). Nous avons ainsi été amenés à comparer l'hydrolyse du diosephosphate et celle d'un glycérophosphate dans les mêmes conditions opératoires.

Il était inutile d'employer le  $\beta$ -glycérophosphate puisque ce dernier est transposé en  $\alpha$  par chauffage en milieu acide. M<sup>lle</sup> M. C. Bailly (1). Nous avons utilisé l' $\alpha$ -glycérophosphate dont la transposition inverse est beaucoup plus limitée.

Nos expériences sont réalisées en présences d'iodate pour nous placer dans les mêmes conditions que celles réalisées dans nos essais avec le diosephosphate.

5 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate M/10 sont mélangés à 10 cm<sup>3</sup> d'iodate de potassium M/20 et 15 cm<sup>3</sup> d'acide 2N, le flacon muni d'un réfrigérant est plongé dans un bain-marie bouillant, les résultats de ces expériences sont groupés dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

| ClH N                      |                                                   |                 | SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> N |                                                   |                 | CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H N |                                                   |                 |
|----------------------------|---------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------|
| Heures<br>d'hydro-<br>lyse | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>libéré<br>en mg. | K $\times 10^7$ | Heures<br>d'hydro-<br>lyse       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>libéré<br>en mg. | K $\times 10^7$ | Heures<br>d'hydro-<br>lyse          | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>libéré<br>en mg. | K $\times 10^7$ |
| 1                          | 1,5                                               | 54              | 2                                | 0,45                                              | 8               | 1                                   | 1,03                                              | 36              |
| 2                          | 2,3                                               | 41              | 9                                | 1,66                                              | 6,75            | 2                                   | 1,9                                               | 34              |
| 3                          | 2,5                                               | 30              | 14                               | 2,8                                               | 7,4             | 6                                   | 5,4                                               | 33,4            |
| 6                          | 3,5                                               | 21              | 24                               | 4,58                                              | 7,27            | 12                                  | 10,0                                              | 33,4            |
| 9                          | 4,25                                              | 17              | 30                               | 5,4                                               | 7,0             | 24                                  | 16,5                                              | 31,4            |
| 12                         | 5,5                                               | 17              | 50                               | 8,6                                               | "               |                                     |                                                   |                 |
| 24                         | 7,5                                               | 12              |                                  |                                                   |                 |                                     |                                                   |                 |

Les hydrolyses sulfurique et acétique se comportent comme des réactions monomoléculaires, par contre l'action de ClH est irrégulière ; la vitesse de réaction décroît progressivement et le mélange réactionnel se colore en jaune, il y a vraisemblablement des réactions secondaires, comme l'oxydation de ClH par l'acide iodique.

Il nous a été impossible d'étudier les hydrolyses à 37° ; après 2 mois, la quantité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libéré est de l'ordre de 1 mg. Si nous comparons les résultats obtenus à 100° nous pouvons observer que l'hydrolyse par les acides forts du diosephosphate est sensiblement aussi rapide que celle des triosephosphates mesurée par Kiessling (15) et Meyerhof et Lohmann (18). Elle est par contre incomparablement plus rapide que celle d'un ester phosphorique du type « éther-oxyde » l' $\alpha$ -glycérophosphate.

A 100° il faut environ 120 heures pour hydrolyser 50 0/0 de l' $\alpha$ -glycérophosphate par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> N, c'est-à-dire environ 600 fois plus de temps que pour hydrolyser dans les mêmes conditions 50 0/0 du diosephosphate.

L'hydrolyse acétique permet également de différencier les 2 esters ; l'acide acétique hydrolyse plus rapidement l' $\alpha$ -glycérophosphate que ne le fait l'acide sulfurique.

Inversement les acides minéraux dédoublent beaucoup plus rapidement le diosephosphate que l'acide organique. Il en résulte que l'hydrolyse du diosephosphate à 100° par CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H N n'est que 7 fois plus rapide pour le diosephosphate que pour l' $\alpha$ -glycérophosphate.

Ainsi le diosephosphate comme les triosephosphates ne semble pas posséder le caractère « éther-oxyde » des esters phosphoriques non aldéhydiques.

(III) *Hydrolyse diastasique du diosephosphate.*

Paris (19) a montré que le diosephosphate libérait de l'acide phosphorique sous l'influence de la phosphatase d'Amande douce. Nous avons déterminé le  $p_H$  optimum de cette réaction. 6 g. de diosephosphate de baryum préparé selon la technique décrite dans le mémoire précédent (8) sont dissous dans 400 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 2,5 0/0. Le baryum est précipité par addition de 20 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 20 0/0 en vol., le filtrat est neutralisé à la phénolphtaléine et complété à 500. 10 cm<sup>3</sup> de cette solution contenant 35 mg. de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> organique et des traces de phosphore minéral sont opposés 5 h. à 37° à 10 cm<sup>3</sup> de suspension de phosphatase d'Amande (émulsine Hérissé (13) à 0 g. 50 0/0), de l'acide acétique au 1/10<sup>e</sup> pour ajuster au  $p_H$  désiré et de l'eau distillée Q. S. pour 50 cm<sup>3</sup>). Le phosphore libéré est dosé par la technique habituelle (6) (8). Un témoin au même  $p_H$  permet de retrancher le phosphore libéré par l'hydrolyse spontanée non négligeable du substrat.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VII.

TABLEAU VII.

|                                                 |     |     |      |      |      |       |      |      |      |      |     |
|-------------------------------------------------|-----|-----|------|------|------|-------|------|------|------|------|-----|
| $p_H$ .....                                     | 4,0 | 4,3 | 4,7  | 4,9  | 5,2  | 5,35  | 5,5  | 5,75 | 6,05 | 6,2  | 6,9 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> libéré en mg..... | 5   | 10  | 12,5 | 15,5 | 15,0 | 15,75 | 16,5 | 15,5 | 15,5 | 12,5 | 0,5 |

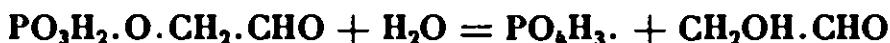
Comme pour l'acide phosphoglycolique (8) et d'autres esters phosphoriques (6) le  $p_H$  optimum assez aplati se situe vers 5,5, il est sensiblement le même que pour les autres esters hydrolysables par la phosphatase d'Amande : esters de l'acide glycolique, du glycérol, du glycol, des alcools méthylique, *n*-propylique, isopropylique, *n*-butylique et allylique (6) (8).

Cette phosphatase du type A<sub>2</sub> de la classification de Foiley et Kay (12) possède donc le même  $p_H$  optimum pour des esters phosphoriques à constitution chimique différente.

Le diosephosphate se classe en outre parmi les plus rapidement hydrolysables de ces substrats, leur vitesses d'hydrolyse diastasique étant d'ailleurs du même ordre de grandeur.

*Etude des produits de l'hydrolyse chimique et diastasique du diosephosphate.*

Nous avons vu que le diosephosphate était hydrolysé par les acides minéraux à une vitesse qui se rapproche de celle de l'hydrolyse des triosephosphates; ces derniers corps étant dédoublés en acide phosphorique et méthylglyoxal, il est vraisemblable que le méthylglyoxal résulte de la déshydratation des trioses libérés mais il n'est pas impossible que le triosephosphate soit transformé au moment de son hydrolyse en un ester instable générateur de méthylglyoxal bien qu'il soit difficile de concevoir une formule théoriquement acceptable pour ce corps hypothétique. Nous avons pu vérifier que l'hydrolyse acide du diosephosphate s'effectue selon le schéma :



L'aldéhyde glycolique libéré a été identifié par ses caractères analytiques. De plus ces réactions analytiques sont identiques quel que soit le mode d'hydrolyse (par les acides ou par voie diastatique). Ce fait écarte l'hypothèse d'une transformation possible, sous l'influence des acides du produit primaire d'hydrolyse.

Nous n'avons pas cherché à isoler le diose qui, très instable (E. Fischer et Landsteiner [7]) et tendant à se polymériser, n'aurait pu être identifié avec certitude.

Il était en outre inutile de chercher à en préparer l'osazone puisque cette dernière apparaît directement avec le diosephosphate (P. Fleury et Paris [10]).

Nos essais ont été effectués sur le diosephosphate de baryum dont nous avons utilisé soit la solution chlorhydrique soit la solution acétique privée de baryum par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et neutralisée.

Avant et après hydrolyse nous avons procédé sur ces solutions aux déterminations suivantes.

(1) *Dosage de l'acide phosphorique libéré.*

(2) *Dosage de l'aldéhyde glycolique par 2 méthodes.*

(a) *Par son pouvoir cupro-réducteur à froid.* Ce dernier est évalué selon le principe de la technique de Bertrand, la cupro-réduction étant réalisée par un contact de 2 heures à 20°.

Nous avons vérifié que le diosephosphate n'est pas cupro-réducteur dans ces conditions (1). Ainsi le diosephosphate qui réduit les sels mercuriques en milieu alcalin au même titre que l'aldéhyde glycolique est sans action sur la liqueur de Fehling, ce qui montre la plus grande spécificité de ce réactif.

(b) *Par son oxydation au moyen de l'acide periodique, celle-ci s'effectue selon l'équation :*



Une molécule de diose réduit une molécule d'acide periodique en donnant naissance à une molécule de formol dosé gravimétriquement par pesée de sa combinaison avec le dimédon selon la technique de P. Fleury et Lange (9).

(3). *Mesure de l'action mercurio-réductrice sur le réactif de Nessler à froid.*

Ce dosage effectué selon le protocole opératoire de P. Fleury et Lange permet de connaître la concentration de l'ensemble des composés aldéhydiques (diosephosphate, diose et formol).

(1) SOBOTKA (J. Biol. Chem., 1926, 69, 217) a montré que le pouvoir réducteur du glucose est surtout diminué par la présence d'un groupe méthyle au voisinage du carbone réducteur, l'estérification par l'acide phosphorique de la fonction alcoolique de l'aldéhyde glycolique diminue de même le pouvoir réducteur.

Les tableaux VIII et IX contiennent les résultats de nos expériences dans diverses conditions.

En faisant varier les divers facteurs : agent d'hydrolyse, durée de cette dernière, concentration en diosephosphate, les résultats obtenus sont dans l'ensemble identiques.

(a) Il y a un net parallélisme entre la libération du phosphore exprimé en  $\text{PO}_4\text{H}_3 \frac{\text{M}}{20}$  et l'apparition de quantités équimoléculaires d'une substance réduisant une molécule d'acide periodique comme le fait l'aldéhyde glycolique.

TABLEAU VIII.

Les chiffres se rapportent à 100 cm<sup>3</sup> de solutions de diosephosphate à *diverses concentrations* hydrolysées plus ou moins complètement.

REMARQUE — En ce qui concerne les hydrolyses par  $\text{ClH}$ , les valeurs indiquées dans une même *colonne verticale* ont été obtenues avec une même solution de diosephosphate.

| Agent d'hydrolyse                                                                                                                           | Phosphatase<br>d'Amande douce<br>à + 37° |              |            | $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N}$<br>à<br>+ 100° | $\text{ClH N à + 100°}$ |            |            |            |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------|------------|--------------------------------------------------|-------------------------|------------|------------|------------|------------|
|                                                                                                                                             | 18<br>heures                             | 23<br>heures | 3<br>jours |                                                  | 10<br>min.              | 15<br>min. | 15<br>min. | 15<br>min. | 15<br>min. |
| Durée de l'hydrolyse .....                                                                                                                  |                                          |              |            |                                                  |                         |            |            |            |            |
| Cm <sup>3</sup> d'acide periodique N/10 (M/20) consommés pour oxyder le corps libéré..                                                      | 32                                       | 32,5         | 35         | 40                                               |                         |            | 32         | 45         |            |
| Cm <sup>3</sup> de formol M/20 formés par oxydation periodique du corps libéré par hydrolyse.....                                           | 30                                       |              | 34,8       |                                                  |                         | 31         | 30,5       | 41         |            |
| Cm <sup>3</sup> de $\text{PO}_4\text{H}_3 \text{ M/20}$ libérés par hydrolyse.....                                                          | 33                                       | 32,8         | 35,2       | 40                                               | 38                      | 28,4       | 33,8       | 48         |            |
| Cm <sup>3</sup> de $\text{MnO}_4\text{K N/10}$ utilisés pour doser indirectement l'action cupro-réductrice du corps libéré par hydrolyse... | 17,6                                     | 16,9         | 16         |                                                  | 18,3                    | 11,73      | 17         |            |            |
| Rapport $\frac{10\text{H N/10}}{\text{MnO}_4\text{K N/10}}$ .....                                                                           | 1,8                                      | 1,92         | 2,18       |                                                  |                         |            |            | 1,88       |            |
| Rapport $\frac{\text{PO}_4\text{H}_3 \text{ M/20}}{\text{MnO}_4\text{K N/10}}$ .....                                                        | 1,87                                     | 1,94         | 2,2        |                                                  | 2,07                    | 2,42       | 1,98       |            |            |

TABLEAU IX.

Variations du pouvoir mercurio-réducteur de 100 cm<sup>3</sup> de solution de diosephosphate à concentration variable et soumis à une hydrolyse plus ou moins poussée.

REMARQUE. — En ce qui concerne les hydrolyses chlorhydriques, chacune des valeurs portées dans une même *colonne verticale* a été obtenue avec une solution de diosephosphate d'un titre particulier.

| Agent d'hydrolyse                                                             | Phosphatase<br>d'Amande douce<br>à 37° |              |            | $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N}$<br>à<br>+ 100° | $\text{ClH N à 100°}$ |            |            |            |            |            |
|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|--------------|------------|--------------------------------------------------|-----------------------|------------|------------|------------|------------|------------|
|                                                                               | 18<br>heures                           | 23<br>heures | 3<br>jours |                                                  | 10<br>min.            | 15<br>min. | 15<br>min. | 20<br>min. | 30<br>min. | 30<br>min. |
| Durée de l'hydrolyse .....                                                    |                                        |              |            |                                                  |                       |            |            |            |            |            |
| Cm <sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 avant hydrolyse .....                        | 35,5                                   | 33,5         | 33,5       | 27                                               | 42                    | 70         | 142        | 36         | 36         | 24,6       |
| Cm <sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 après hydrolyse .....                        | 31,5                                   | 33,5         | 31,5       | 28                                               | 44                    | 72         | 146        | 37         | 38         | 25,3       |
| Cm <sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 après hydrolyse et oxydation periodique..... | 35                                     |              |            |                                                  | 43                    | 70         |            | 36         |            | 25         |



(b) La réduction d'une molécule d'acide periodique par le corps libéré par hydrolyse fait apparaître une molécule de formol comme dans l'oxydation de l'aldéhyde glycolique.

(c) Le parallélisme entre la quantité d'acide phosphorique libéré et celle d'acide periodique réduit d'une part, et la libération d'un corps cupro-réducteur à froid d'autre part est moins net mais suffisamment probant pour confirmer la libération d'aldéhyde glycolique par hydrolyse.

Les variations légères des rapports  $\frac{IO_4H}{MnO_4K}$  et  $\frac{PO_4H_3}{MnO_4K}$  (1) dans les diverses hydrolyses semblent dues au fait que l'action cupro-réductrice de l'aldéhyde glycolique n'est pas directement proportionnelle à sa concentration.

Ce fait ne saurait surprendre car il s'observe dans tous les dosages de sucres par la technique de Bertrand. Nous avons d'ailleurs vérifié que des dosages effectués sur des prises d'essais différentes du même échantillon n'ont pas fourni des pouvoirs cupro-réducteurs directement proportionnels aux volumes des prises d'essais.

(d) La libération d'une molécule d'aldéhyde glycolique par hydrolyse d'une molécule de diosephosphate est confirmée par le fait que le *pouvoir mercuro-réducteur de nos solutions ne varie pas par hydrolyse* puisque la fonction aldéhydique du premier corps est conservée dans son produit d'hydrolyse.

Nous avons d'ailleurs vérifié qu'il ne se libérait pas de formol dans ces diverses hydrolyses.

Quelques essais ont montré que l'oxydabilité des aldéhydes par le mélange iode-carbonate de sodium ne variait pas non plus au cours des hydrolyses, ce qui confirme les chiffres obtenus en dosant le pouvoir mercuro-réducteur.

(e) La présence d'aldéhyde glycolique dans la liqueur hydrolysée est confirmée par le fait que l'oxydation periodique de cette liqueur qui a pour effet de substituer une molécule de formol à une d'aldéhyde glycolique *n'amène comme il se doit, aucune variation du pouvoir mercuro-réducteur*.

De ces diverses observations nous pouvons donc en conclure que le diosephosphate est hydrolysé et non décomposé, d'ailleurs l'identité des réactions analytiques après des hydrolyses aussi différentes que l'hydrolyse par les acides minéraux et celle par la phosphatase permet d'écarter l'hypothèse d'une modification ou destruction du radical carboné du diosephosphate par les acides.

*Conclusions.* — 1). A 37° et 100° la soude normale libère de l'acide phosphorique du diosephosphate; cette libération ne s'effectue pas selon une réaction monomoléculaire, elle est lente et ne dépasse pratiquement pas 50 0/0 du phosphore total. Le diosephosphate diffère donc à la fois des esters phosphoriques type

(1) Le volume de solution de permanganate consommé dans le dosage selon Bertrand est utilisé directement comme traduisant le pouvoir cupro-réducteur de nos solutions.

éther-oxyde qui ne sont pratiquement pas décomposés par la soude et des triosephosphates extrêmement alcalinolabiles.

2) Le diosephosphate est rapidement hydrolysé par les acides minéraux dilués, cette hydrolyse, infiniment plus rapide que celle des esters phosphoriques type éther-oxyde, s'effectue sensiblement à la même vitesse que celle des triosephosphates.

3) L'acide acétique hydrolyse plus rapidement l' $\alpha$ -glycérophosphate (ester type éther-oxyde) que ne le fait l'acide sulfurique. Par contre l'acide sulfurique hydrolyse plus rapidement le diosephosphate que ne le fait l'acide acétique.

4) La phosphatase d'Amande douce hydrolyse le diosephosphate à une vitesse voisine de celle où sont hydrolysés les esters phosphoriques du glycérol et de l'alcool méthylique, Le  $p_H$  optimum d'hydrolyse est de 5,5 comme pour ces divers substrats.

5) Les acides minéraux et la phosphatase d'Amande hydrolysent le diosephosphate en une molécule d'acide phosphorique et une d'aldéhyde glycolique comme nous avons pu le vérifier par les résultats concordants obtenus avec des techniques analytiques variées.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) BAILLY (M<sup>lle</sup> M. C.), *C. R.*, 1938, 206, 1902.
- (2) BAILLY (O.), *Ball. Soc. Chim. France*, 1919, 25, 240.
- (3) CAVALIER (J.), *C. R.*, 1898, 127, 114.
- (4) COLOWICK (S. P.), *J. Biol. Chem.*, 1938, 124, 557.
- (5) COPAUX (H.), *C. R.*, 1921, 173, 656.
- (6) COURTOIS (J.) et MANOUVRIER (M<sup>lle</sup> J.), *C. R., Soc. Biol.*, 1939, 131, 57 et *Enzymologia*, 1939, 6, 342.
- (7) FISCHER E. et LANDSTEINER (K.), *Ber.*, 1892, 25, 2549.
- (7 bis) FLEURY (P.) et COURTOIS (J.), *C. R. Ac. Sc.*, 1939, 209, 219.
- (8) FLEURY (P.) et COURTOIS (J.), mémoire précédent.
- (8) FLEURY (P.) et LANOE (J.), *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 107, 196, 313 et 409.
- (10) FLEURY (P.) et PARIS (R.), *J. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470.
- (11) FLEURY (P.) et SUTU (Z.), *Ball. Soc. Chim. France*, 1926, 39, 1716.
- (12) FOLLEY (S. J.) et KAY (H.), *Ergebn. Enzymforsch*, 1936, 5, 159.
- (13) HÉRISSEY (H.), *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris 1899.
- (14) KARRER (P.) et BENZ (P.), *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 23.
- (15) KIESSLINO (W.), *Ber.*, 1934, 67, 869.
- (16) KIESSLINO (W.), *Biochem. Z.*, 1938, 298, 421.
- (17) MALENOREAU (F.) et PRIOENT (G.), *Z. Physiol. Chem.*, 1911, 73, 68.
- (18) MEYERHOF (O.) et LOHMANN (K.), *Biochem. Z.*, 1934, 271, 89.
- (19) PARIS (R.), *Th. Doct. Univ. Pharm.*, Paris 1935.
- (20) PLIMMER (A.) et SCOTT (F. H.), *J. Chem. Soc. London*, t. 93, p. 1705.

(Travail des laboratoires de Chimie Biologique  
(Professeur H. Hérisséy et Hydrologie (P. Fleury, Chargé de cours)  
de la Faculté de pharmacie de Paris).

N° 6. — Le volume moléculaire des cristaux; par  
Raymond LAUTIE.

(27.5.1940.)

Par rapport aux volumes atomiques cristallins des gaz nobles, les volumes moléculaires cristallins des corps composés d'un groupe correspondant s'alignent chaque fois que le groupe est isocristallin ou que la densité est peu sensible à l'état cristallin, ce qui est assez exceptionnel. Les volumes moléculaires cristallins sont rarement additifs, même en ne considérant que des composés isocristallins. Dans une série correspondante isocristalline, les constantes réticulaires et la chaleur moléculaire de formation à 18°, sont fonction linéaire de la racine cubique du volume moléculaire.

J'appelle volume atomique, le quotient du poids atomique de l'élément chimique par la densité absolue du cristal. J'appelle volume moléculaire, le quotient du poids moléculaire du composé par la densité absolue du cristal. Ces densités varient avec la température, mais cependant assez peu pour qu'il soit inutile de préciser la température de référence. En toute rigueur, il faudrait se rapporter à une température commune ou mieux au zéro absolu. Les légères erreurs ainsi commises, ne peuvent en rien changer les résultats généraux qui suivent. Il est beaucoup plus important de spécifier le système cristallin avec exactitude, car la densité varie très souvent dans de larges proportions avec la nature de la maille cristalline. Rares sont les cas où la densité n'est pas influencée par les changements du réseau. Aussi les résultats des comparaisons entre volumes moléculaires cristallins n'ont en général de sens que si l'on précise rigoureusement le type cristallin.

Les gaz nobles forment une famille chimique si bien à part à tous les points de vue, qu'il est naturel de la prendre comme base dans toute étude comparative des propriétés physiques. Ces corps cristallisés (cubiques F. C. type Cu) obéissent à une formule

$$[1] \quad V = 11,33 \frac{n^3}{Z} + 10,6$$

où Z est le numéro atomique et (n) le numéro d'ordre de l'élément dans sa famille (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 695). L'hélium seul fait exception à [1]. J'avais conclu qu'il ne cristallisait pas dans le même système que les autres éléments de sa famille. L'expérience a depuis confirmé mon hypothèse. Au cours des recherches que je vais exposer, je n'utilise que les volumes atomiques calculés d'après [1], d'ailleurs très voisins, sauf dans le cas de l'hélium, des volumes expérimentaux :

|   | He    | Ne    | Ar    | Kr    | Xe    | Rn    | (104) |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| V | 16,28 | 19,66 | 27,60 | 30,65 | 36,77 | 39,03 | 47,87 |

J'ai montré autrefois (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1925) que les volumes atomiques des éléments chimiques d'un groupe

correspondant de Carlsohn, s'alignaient par rapport à ceux des gaz nobles si dans le groupe tous les éléments étaient rigoureusement isocristallins. Je rappelle par le tableau suivant comment s'effectue la correspondance (R. Lautié, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 677).

|    |    |    |    |         |          |
|----|----|----|----|---------|----------|
| He | Ne | A  | Kr | Xe      | Rn (104) |
| Li | Na | K  | Rb | Cs (87) |          |
| gl | Mg | Ca | Sr | Ba      | Ra       |
| H  | F  | cl | Br | T       | Ab       |
|    | O  | S  | Se | Te      | Po       |
|    | N  | P  | As | Sb      | Bi       |
|    | C  | Si | be | Sn      | Pb       |
|    | B  | Al | ba | In      | Pl       |
|    |    |    | Zn | Cd      | Hg       |
|    |    |    | Cu | Ag      | Au       |
|    |    |    | Cr | Mo      | W        |
|    |    |    |    |         | U        |

Quand un volume atomique s'écarte de la droite, on doit conclure que son système cristallin diffère de celui des autres éléments de la famille. Par contre il peut être sur la droite bien qu'admettant une maille différente. C'est qu'alors la densité est peu influencée par l'état cristallin.

Il m'a paru intéressant d'étudier non plus les éléments mais les composés. J'arrive à la conclusion suivante :

*Par rapport aux volumes atomiques des gaz nobles, les volumes moléculaires des composés d'un groupe correspondant s'alignent si le groupe est isocristallin.*

La règle est facile à vérifier surtout avec les halogénures. Il serait fastidieux de donner ici tous les alignements étudiés. Je ne cite que quelques exemples typiques.

$$1^{\circ}) \quad \begin{cases} \text{He} & \text{Ne} & \text{A} & \text{Kr} & \text{Xe} \\ \text{XH} & \text{XF} & \text{X Cl} & \text{X Br} & \text{XI} \end{cases}$$

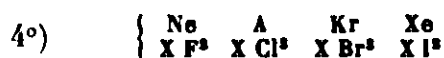
où X est l'alcalin constant. Les hydrures bien qu'isocristallins font exception quelque soit la valeur admise pour He. Ceux-ci à part les alignements sont satisfaisants. A remarquer que sauf les sels de césium (cubique, type ClCs) les divers halogénures sont du type : cubique ClNa,

$$2^{\circ}) \quad \begin{cases} \text{He} & \text{Ne} & \text{A} & \text{Kr} & \text{Xe} \\ \text{Li Y} & \text{Na Y} & \text{K Y} & \text{Rb Y} & \text{Cs Y} \end{cases}$$

où Y est l'halogène constant. Ces alignements, seuls possibles avec cette correspondance, sont satisfaisants, sauf si Y est l'hydrogène. Dans le cas n° 1, comme dans le cas n° 2, les coefficients angulaires des droites n'étant pas égaux pour les groupes isovalents même si les groupes sont isocristallins, c'est-à-dire, les droites n'étant pas parallèles, l'additivité des volumes moléculaires n'est pas rigoureuse, malgré ce qu'en pense Schröder (1877). Cette loi n'est que grossièrement approchée. Il y a en réalité une *déformation progressive, continue des volumes élémentaires* (relatifs aux atomes constituant le composé) au fur et à mesure que l'on avance dans le groupe. Le volume des atomes dans les composés diffère du volume des atomes libres, même s'ils sont isocristallins, et dépend de la présence des atomes voisins. Autrement dit, il y a déformation du

volume atomique type, à cause de l'influence complexe, des groupements environnants et qu'on ne peut prévoir *à priori*.

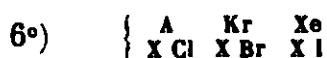
3° Je peux remplacer l'halogène constant Y par l'anion  $\text{CO}_3$  (monoclinique); par l'anion soufre (cubique  $\text{F}_2, \text{Ca}$ ); par l'oxygène (cubique  $\text{F}_2, \text{Ca}$ ), par l'anion sulfurique (rhomb.  $\text{SO}_4\text{K}_2$ ).



où X est Ca, Sr, Ba, Ra, Gl, Hg. Les alignements sont corrects.



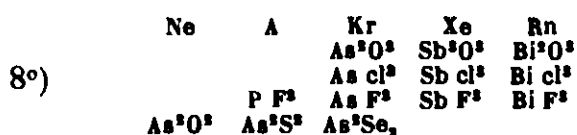
cet alignement (type hex.) est remarquable parce qu'il impose cette correspondance où le glucinium et le magnésium font partie du groupe alcalinoterreux.



X peut être Cu (cub.  $\text{ZnS}$ ) : Au, Cd (hex  $\text{CdCl}_2$ ); Tl (cub.  $\text{ClCs}$ ); Ga, etc.



cet alignement est important parce qu'il définit la correspondance du groupe : Zn, Cd, Hg.



Ces derniers alignements permettent de classer le groupe de l'oxygène et celui de l'azote.

Les résultats acquis, tant pour les volumes atomiques que pour les volumes moléculaires confirment une nouvelle fois la classification de correspondance que j'avais déduite de l'étude de propriétés physiques bien différentes de celles-ci.

J'estime qu'il vaut mieux raisonner différemment. La classification de correspondance que j'ai donnée, doit être considérée comme résultant de l'étude spectrale de l'atome isolé. La comparaison d'une même propriété physique dans des conditions bien spécifiées, de deux groupes correspondants doit conduire à des courbes. Il est évident que si la classification proposée fournit EN GÉNÉRAL des courbes *moins compliquées, plus continues* (réduction ou suppression des dents de scie), que ne le font les autres classifications, c'est qu'elle est la plus approchée de la réalité. C'est bien ce que j'ai trouvé. La correspondance admise, j'étudie alors les volumes atomiques ou moléculaires. Les courbes sont des droites. Ces droites, non parallèles pour des groupes isovalents et même isocristallins, démontrent alors que la règle d'additivité des volumes moléculaires n'est qu'approchée et même parfois que *grossièrement* approchée. Parfois elles permettent encore de discuter du système

cristallin d'un composé ou de calculer le volume moléculaire qu'il aurait s'il cristallisait comme ceux de son groupe. Pour les composés ioniques, le coefficient angulaire est plutôt positif (exemple :  $\text{ClLi}$ ,  $\text{BrLi}$ ,  $\text{ILi}$ ). Pour les composés covalents, il est plutôt négatif (exemple :  $\text{Cl}_3\text{As}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Sb}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Bi}$ ).

J'avais montré (R. Lautlé, *Bull. Soc. Chlm.*, 1938, 5, 698) que dans une série correspondante isocristalline d'éléments, les paramètres réticulaires ne sont pas proportionnels à la racine cubique du volume atomique, mais bien une fonction linéaire de cette racine. Ce n'est qu'exceptionnellement que la constante est nulle (alcalins). Je généralise ici ce résultat, avec les volumes moléculaires. Dans une série de composés correspondants isocristallins, les paramètres ( $a$ ) réticulaires ne sont pas proportionnels à la racine cubique du volume moléculaire. *Ils sont plus exactement une fonction linéaire à la racine cubique du volume moléculaire.* En effet, ce n'est qu'exceptionnellement que la constante est nulle. Elle est en général assez élevée, positive ou négative. Le coefficient angulaire surtout positif ne paraît pas calculable *a priori*. Avec les conditions restrictives habituelles de correspondance, et d'après mes résultats sur les chaleurs de formation, je peux dire que dans de telles séries, *la chaleur moléculaire de formation à 18° varie linéairement en fonction de la racine cubique du volume moléculaire.*

**Conclusions :** Par rapport aux volumes atomiques isocristallins des gaz nobles, les volumes atomiques des éléments ou les volumes moléculaires des composés d'un groupe correspondant de Carlsohn s'alignent si les corps du groupe *appartiennent rigoureusement* au même système cristallin. Si la densité n'est pratiquement pas influencée par les variations réticulaires, l'alignement a encore lieu. Le terme « rigoureusement » implique que non seulement les corps appartiennent au même système cristallin ; mais encore dans ce système cristallin commun, à un même type, autrement dit qu'il y ait isomorphisme parfait.

Les paramètres réticulaires de tels groupes ne sont pas en toute rigueur, proportionnels à la racine cubique des volumes atomiques (cas des éléments) ou des volumes moléculaires (cas des composés) mais plutôt *une fonction linéaire* de la racine cubique du volume atomique ou du volume moléculaire, ce qui dans ces mêmes conditions, implique que la chaleur moléculaire de formation à 18°, soit aussi une fonction linéaire de la racine cubique du volume moléculaire du cristal.

(Institut chimique de Montpellier.)

## N° 7. — Sur la déshydratation des alcools éthyléniques linéaires ; par Charles PRÉVOST.

(29.5.1940.)

La déshydratation des alcools éthyléniques, quelles que soient les places de la fonction alcool et de la double liaison, est toujours un phénomène complexe.

D'autre part, à côté des carbures biéthyléniques, il apparaît des éthers oxydes ; d'autre part, ces carbures éthyléniques sont des mélanges de plusieurs isomères : diènes conjugués et diènes non conjugués.

Il a été montré que les catalyseurs de déshydratation isomérisent réversiblement les différents diènes obtenus les uns en les autres, et que la formation des diènes inattendus peut être considérée comme postérieure à la déshydratation.

Les conclusions sont pessimistes en ce qui concerne l'emploi d'alcools éthyléniques pour la synthèse de diènes bien définis.

Dans un mémoire publié en 1928 (1), j'ai montré que la déshydratation des alcools  $\alpha$ -éthyléniques est un phénomène compliqué. Quel que soit le déshydratant employé, le carbure obtenu est un mélange de plusieurs diènes ; d'autre part, à côté de ces carbures, prennent naissance des sous-produits plus ou moins abondants, mais toujours très complexes.

Dans ce même mémoire, j'insistais sur l'intérêt que présenterait une synthèse pratique de diènes conjugués bien définis ; j'ai donc repris le problème.

Avant de décrire ces nouvelles expériences, je vais rappeler brièvement les résultats anciens et quelques expériences préliminaires.

#### *1° Emploi du chlorure de zinc comme catalyseur de déshydratation.*

Ce catalyseur ne réussit que pour les alcools peu volatils (à partir de  $C_6$ ), il est alors employé à la manière habituelle : on fait bouillir lentement l'alcool en présence du sel solide, il distille un mélange de carbures  $C_nH_{2n-2}$ , d'eau, d'alcool entraîné, de produits de condensation volatils ; un résidu abondant est formé de carbures très condensés.

Le rendement atteint péniblement 30 0/0 en carbures de même condensation que l'alcool ; ces carbures sont un mélange d'isomères, toutefois dans le cas de l'alcool :



l'hexadiène-2.4 domine nettement et semble constituer plus de 90 0/0 de l'ensemble des hexadiènes. Une rectification soignée permet de séparer le carbure à peu près pur avec un rendement de 20 0/0.

Ce rendement est insuffisant, j'ai pensé l'améliorer en employant le catalyseur d'une façon un peu différente ; le sel est introduit, en mélange avec des fragments de pierre ponce, dans un tube porté vers 160-170° que traversent les vapeurs d'alcool ; j'espérais ainsi étendre l'emploi du catalyseur aux alcools plus volatils ( $C_4$  et  $C_5$ ) et augmenter le rendement du fait que les produits de réaction échapperaient à l'action condensante du catalyseur ; il n'en a rien été ; d'une part le catalyseur est rapidement entraîné hors du tube

par l'eau produite dans la réaction, d'autre part les produits de condensation restent aussi abondants.

### 2° *Emploi du bisulfate de potassium.*

Je n'ai pas réussi à améliorer les résultats de Reif (2) : dès qu'on opère sur des quantités d'alcool supérieures à quelques grammes, le rendement en carbure tombe rapidement au-dessous de 10 0/0. Les diènes ainsi obtenus sont d'ailleurs assez simples dans ce cas. On obtient le carbure normalement attendu souillé de très peu de carbures isomères.

Le bisulfate de sodium, employé dans les mêmes conditions, c'est-à-dire chauffé avec l'alcool, donne des résultats tout à fait analogues.

### 3° *Emploi de l'alumine entre 280 et 360°* (dispositif de Sabatier et Senderens).

Le rendement en carbures et la constitution de celui-ci dépendent peu de la température si l'on reste dans l'intervalle 280-360°, mais le débit horaire peut être d'autant plus grand que l'on opère à température plus élevée.

Certains résultats semblent bien constants,

a. Le méthylvinylcarbinol et l'alcool crotylique :



fournissent un carbure constitué presque exclusivement de butadiène-1.3 contenant cependant des traces de méthylallène et probablement exempt de butyne-1, et de butyne-2 du moins à la précision des réactions de détection de ce dernier carbure. On obtient avec un rendement de 60 à 70 0/0 le butadiène à 97-99 0/0 ; le second alcool se déshydrate bien plus lentement que le premier. De plus les alcools s'isomérisent partiellement l'un en l'autre ; ceci est surtout sensible dans le cas de l'alcool secondaire, l'alcool primaire plus stable échappant en grande partie à la déshydratation.

b. Le méthylpropénylcarbinol :



conduit avec un rendement de 75 0/0 à 90 0/0 au pipérylène (penta-diène-1.3) à peu près exempt d'isomères.

c. L'éthylpropénylcarbinol :



donne avec un rendement de 95 0/0 un mélange d'hexadiènes, dans lequel l'hexadiène-2.4 est nettement prédominant ; ce carbure peut être extrait à l'état pratiquement pur avec un rendement dépassant 65 0/0 de la théorie.

d. Le propylvinylcarbinol :





conduit avec un rendement voisin de 70 0/0 à un mélange de carbures  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  dans lequel l'hexadiène-2.4 domine encore nettement contre toute attente. J'avais signalé la présence d'hexadiène-1.3 et soupçonné celle de carbures alléniques ou acétyléniques bisubstitués, ces résultats ont été trouvés également par M. Dumoulin (3) ; je reviendrai longuement sur la question un peu plus loin.

Au contraire certains résultats semblent peu constants et dépendent peut-être de la pureté de l'alumine employée ou sont liés à celle de l'alcool mis en œuvre, comme il en est dans les expériences de MM. Matignon, Moureu et Dodé (4) dans l'emploi de cet oxyde comme agent de déshydratation.

C'est ainsi que l'éthylvinylcarbinol :



m'a, dans certaines expériences fourni du pentadiène-1.3 (Eb. : 42°) presque rigoureusement pur avec un rendement de 75 0/0 ; dans d'autres expériences, j'ai pu caractériser des quantités notables d'isoprène (Eb. : 35°) résultats corroborés par une communication personnelle de Bourguel, qui a trouvé avec les portions de tête le spectre Raman de l'isoprène. Enfin dans une autre série d'expériences, j'ai pu isoler une fraction de tête (Eb. : 29-33°) d'ailleurs peu abondante, mais, ne contenant pas d'isoprène ; elle semblait formée d'un mélange de pentène-1 et de pentène-2, sans que je puisse être très affirmatif ; en effet, n'ayant pu en séparer complètement le pentadiène, le spectre Raman obtenu n'était pas concluant.

Toutefois l'indice de brome de la fraction est de 2,1 environ, ce qui indique bien une seule double liaison, et la fixation du brome conduit à un mélange de dibromopentanes où semble dominer le dibromo-2.3-pentane.

Il est difficile d'interpréter ce phénomène d'hydrogénation ; il n'est du reste pas impossible que l'éthylvinylcarbinol employé ait été souillé d'un peu d'alcool saturé, l'hydrogénation se serait faite, dans cette hypothèse, au moment de la condensation de l'acroléine et du bromure d'éthylmagnésium. La quantité de carbure monoéthylénique étant de l'ordre de 2 0/0 de celle du carbure biéthylénique, il semble bien difficile de déceler 2 0/0 d'alcool saturé dans l'éthylvinylcarbinol.

J'insiste d'ailleurs sur l'inconstance de ces résultats qui montre la délicatesse du problème.

#### 4° Nouvelles recherches.

Le but que je me proposais ; était l'obtention de quantités notables d'hexadiène-1.3, inaccessible en dehors des méthodes de Reif et de Fournier (5) qui eussent exigé des quantités de matière première prohibitives sans présenter d'ailleurs la certitude de conduire à un corps exempt d'isomères.

Aussi me suis-je adressé aux divers alcools éthyléniques linéaires en  $C_6$  dont la préparation est pratiquement réalisable en grand ; j'ai même étudié sommairement la déshydratation de deux alcools à peu près inaccessibles :

- (I) l'hexadiène-3 ol-2  $CH_3.CH(OH).CH=CH.CH_2.CH_3$   
 (II) l'hexadiène-1 ol-2  $CH_3.CHOH.CH_2.CH=CH.CH_3$

obtenus par la condensation du bromure de méthylmagnésium et des penténals- $\alpha$  et - $\beta$ . dont la préparation sera décrite dans un autre mémoire.

Le premier alcool, déshydraté sur alumine, donne un mélange d'hexadiènes qui semble être très voisin de ceux que je décrirai plus loin ; j'ai eu trop peu de matière pour en effectuer la séparation quantitative.

Déshydraté par contact en phase gazeuse avec le bisulfate de sodium, ce même alcool a fourni un mélange d'hexadiènes-1.3 et -2.4, dans lequel le premier domine et qui semble presque exempt d'hexadiène-1.4.

Le second alcool, sur alumine, subit partiellement la scission en butène-2 et aldéhyde éthylique, partiellement la déshydratation en un mélange de diènes conjugués et non conjugués.

Sur bisulfate de sodium il se déshydrate difficilement, en un mélange semblant contenir les trois hexadiènes ; -1.3, -1.4 et surtout -2.4.

L'éthylallylcarbinol :



a été étudié à ce point de vue par M. Ou-Kiun-Hou (7).

Sur l'alumine à  $360^\circ$  il subit presque exclusivement une scission en propylène et aldéhyde propionique ; les rendements en carbures  $C_6H_{10}$  sont si faibles que la nature exacte de ces carbures n'a pu être précisée.

Sur bisulfate de sodium la déshydratation en phase gazeuse est très lente à  $175^\circ$ . Le carbure  $C_6H_{10}$  qui en résulte semble riche en hexadiène-1.4 et en hexadiène-1.3 mais pauvre en hexadiène-2.4.

Mais ce sont surtout les deux alcools très accessibles :

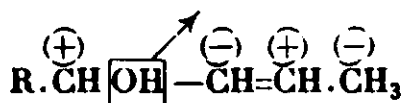
- (I)  $CH_3.CH_2.CH_2.CHOH.CH=CH_2$   
 (II) et  $CH_3.CH_2.CHOH.CH=CH.CH_2$

qui m'ont occupé depuis, et là les résultats ont pu être établis nettement, tant au point de vue qualitatif qu'au point de vue quantitatif.

A. Tout d'abord, quelle que soit la méthode employée, le second alcool se déshydrate plus facilement que le premier. On peut relier ce fait à la mobilité de l'hydroxyde, déduite des polarités des radicaux substituant le groupe  $CHOH$  ; dans le premier alcool nous avons les radicaux propyle et vinyle, dans le second les radicaux éthyle et propényle ; or, les radicaux propyle et éthyle ont des

négativités faibles et très voisines, par contre le radical propényle est nettement plus négatif que le radical vinyle (ainsi que le montre la mobilité du brome, 6 fois plus grande dans le bromure de crotyle que dans le bromure d'allyle).

D'ailleurs le fait peut se déduire théoriquement de l'influence de  $\text{CH}_3$  nettement plus négatif que  $\text{H}$ , qui se transmet jusqu'en  $\gamma$  par polarité induite alternée; le phénomène de polarité induite alternée est très net lorsque les carbones intermédiaires forment une chaîne non saturée :



Ainsi : 1° à une même température, le rendement de la déshydratation après un seul passage sur le catalyseur est plus grand avec le second alcool qu'avec le premier ;

2° les sous-produits (éthers-oxydes), abondants avec le premier alcool sont à peu près inexistantes dans le cas du second.

B. Le carbure  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  provenant de la déshydratation de l'un ou de l'autre alcool, soit sur alumine entre 280 et 360°, soit sur bisulfate de sodium entre 165 et 175° a une composition qualitativement identique. Il contient trois carbures : les hexadiènes-1.3, -1.4 et -2.4. C'est tout ce que j'ai pu en extraire après des rectifications minutieuses opérées sur des quantités atteignant parfois 500 g. et au moyen d'une colonne puissante; mais il n'est pas certain que tous les constituants aient été séparés.

En effet l'allure de la distillation paraît quelque peu anormale; au début le fractionnement est très pénible; il reste constamment une fraction de queue huileuse, indistillable, qui explose par surchauffe, parfois de façon très violente, en dégageant entre autre chose de la vapeur d'eau. Il s'agit de peroxydes formés au cours des manipulations sous l'influence de l'oxygène atmosphérique.

Or après le quatrième tour de distillation, l'apparition de paliers devient plus nette; il ne se fait plus de peroxydes. Après 8 à 10 tours de distillation, les trois carbures, bien qu'ayant des points d'ébullition très proches sont parfaitement séparés.

Il paraît naturel d'admettre, bien que je ne puisse l'affirmer, qu'au début le mélange des carbures  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  contient certains constituants plus facilement auto-oxydables que les trois diènes qui subsistent; si, comme il semble résulter des expériences de M. Dumoulin (3) et des miennes, ces carbures étaient des alléniques, ou des acétyléniques, leurs points d'ébullition s'échelonnent entre celui de l'hexadiène-1.3 et celui de l'hexadiène-2.4 et leur présence expliquerait les difficultés de fractionnement au cours des premiers tours.

Je n'ai pu réussir à éviter suffisamment l'action de l'oxygène pour concentrer ces carbures dans une fraction intermédiaire déterminée et confirmer ainsi les résultats encore hypothétiques de M. Dumoulin et de moi-même.

Quoi qu'il en soit, ces carbures étrangers, s'ils existent réellement, sont peu abondants et constituent péniblement 1 à 2 0/0 de

l'ensemble si au point de vue théorique la réalité de leur existence peut présenter de l'intérêt ; il n'en est pas de même au point de vue pratique, puisqu'ils s'éliminent de toute façon au cours des rectifications.

Voici les constantes des trois carbures isolés ; elles se sont retrouvées identiques aux erreurs de mesure près sur les échantillons provenant des quatre opérations, à savoir les deux alcools déshydratés respectivement par les deux catalyseurs :

|                     | Ebullition  | $d$          | $n_D$        | R. M. | R. M. théor. | R. x. |
|---------------------|-------------|--------------|--------------|-------|--------------|-------|
| Hexadiène-1.3 ..... | 64°,5/65°,5 | 0,6925 (19°) | 1,4060 (19°) | 29,06 | 28,96        | "     |
| — -1.4 .....        | 72°,3/72°,5 | 0,7057 (19°) | 1,4402 (19°) | 30,63 | "            | 1,65  |
| — -2.4 .....        | 82°,2/82°,4 | 0,7180 (21°) | 1,4510 (21°) | 30,75 | "            | 1,77  |

Les rendements en l'ensemble des diènes, ainsi que les rendements relatifs en chacun d'eux diffèrent avec la nature de l'alcool déshydraté comme avec le catalyseur employé ; les chiffres ci-dessous sont des moyennes et doivent être considérés comme des ordres de grandeur : le rendement global en carbure  $C_6H_{10}$  correspond à un seul passage sur le catalyseur car dans tous les cas on récupère plus ou moins d'alcool inattaqué,

|                                 | Rendement en $C_6H_{10}$ | Hexadiène-1.4 | Hexadiène-1.3 | Hexadiène-2.4 |
|---------------------------------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Alcool (I) sur $SO_3HNa$ .....  | 45 0/0                   | 1 0/0         | 85 0/0        | 15 0/0        |
| — — $Al_2O_3$ .....             | 70                       | 2             | 15            | 83            |
| Alcool (II) sur $SO_3HNa$ ..... | 85                       | 1             | 5             | 94            |
| — — $Al_2O_3$ .....             | 95                       | 2             | 12            | 86            |

### *Spectres Raman des carbures.*

Ces spectres n'avaient jamais été publiés ; je les ai déterminés et ils m'ont permis de démontrer l'identité parfaite des carbures correspondants, issus des quatre opérations. En effet ces spectres ont respectivement toutes les raies communes. En particulier les fréquences éthyléniques, les seules qui aient un intérêt théorique, coïncident remarquablement. Les voici :

|                     |      |      |      |
|---------------------|------|------|------|
| Hexadiène-1.4 ..... | 1641 | 1655 | 1671 |
| — -1.3 .....        | 1646 | 1658 |      |
| — -2.4 .....        | 1656 | 1668 |      |

L'hexadiène-1.4 donne un spectre d'intensité moyenne, comme les monoéthyléniques ; les trois raies sont attribuables : la première à la double liaison en bout de chaîne, les deux autres à la double liaison en 4-5.

Les deux derniers, à doubles liaisons conjuguées, donnent au contraire un spectre très intense ; la preuve de la conjugaison des liaisons est fournie par ce fait, et en outre par la disparition des fréquences 1642 et 1673 qui correspondraient à des liaisons éthyléniques isolées. Les raies intenses 1658 et 1656 ne sont guère attribuables à des liaisons *cis* vibrant isolément ; on doit les attribuer à un couplage dans le système conjugué. Jusqu'ici il n'est pas possible de prévoir les fréquences de conjugaison par des règles

simples, les quelques données antérieures étant assez déconcertantes à ce point de vue.

*Etude des sous-produits.*

Sur alumine, l'alcool (II) se déshydrate presque quantitativement en hexadiènes ; sur bisulfate cette déshydratation est assez complète. Les sous-produits, trop peu abondants, n'ont pu être étudiés complètement : ils sont toutefois de même nature que ceux provenant de la déshydratation de l'alcool I, et probablement qualitativement identiques en ce qui concerne les éthers-oxydes.

D'autre part les sous-produits de la déshydratation de l'alcool (I) sur alumine et sur bisulfate sont certainement identiques au point de vue qualitatif et probablement très voisins au point de vue quantitatif.

Je décrirai surtout les sous-produits très abondants de la déshydratation de l'alcool (I) sur bisulfate.

Après élimination de l'eau et des diènes, on recueille un résidu dont le poids est à peu près 50 0/0 de celui de l'alcool mis en œuvre. Il est formé de cinq corps principaux :

- a) L'alcool qui n'a pas réagi :  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHOH}.\text{CH}=\text{CH}_2$ .
- b) L'alcool primaire mésomère :  $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ .
- c) L'éther-oxyde symétrique de l'alcool de départ.
- d) L'éther-oxyde mixte dérivant des deux alcools.
- e) L'éther-oxyde symétrique du second alcool.

La rectification fine de mélange est *extrêmement laborieuse* ; il semble en effet qu'il existe en outre au moins deux carbures non saturés qui, d'après leurs point d'ébullition, compris entre 70 et 90° sous 11 mm., doivent être des carbures en  $\text{C}_{12}$  ; ces points d'ébullition s'intercaleraient entre ceux des éthers (c) et (d) d'une part et (d) et (e) d'autre part.

Néanmoins de nombreuses distillations permettent de les concentrer dans des fractions intermédiaires, laissant des échantillons bien purs des trois éthers, mais il n'a pas été possible d'isoler les soi-disant carbures.

L'un d'eux, coloré en jaune, a son point d'ébullition situé entre ceux de (d) et de (e). Les portions les plus colorées que j'ai pu séparer semblent d'ailleurs contenir beaucoup d'éther-oxyde et peu de carbure ; d'autre part, trop absorbantes dans le bleu indigo, elles ne donnent pas de spectre Raman ; par contre des échantillons d'éther-oxyde légèrement jaunes ont donné à côté de leur spectre Raman propre une faible raie 1629, caractérisant un système de doubles liaisons conjuguées, et plus probablement une conjugaison multiple. Cette raie 1629 s'éteint en même temps que la coloration de l'éther-oxyde et semble donc spécifique du corps coloré.

La coloration jaune est stable à la lumière et en l'absence d'air. Elle est stable également à l'air mais dans l'obscurité.

A la lumière vive et en présence d'air, elle disparaît assez rapidement. La fraction décolorée, redistillée, laisse un léger résidu bouillant plus haut que l'éther-oxyde le moins volatil.

Légèrement surchauffé, ce résidu se décompose et donne naissance à un liquide fortement jaune. Celui-ci redistille à une température intermédiaire entre les points d'ébullition de (d) et (e).

Il semble donc que l'impureté soit un carbure (?) photo-oxydable, conduisant à un peroxyde dissociable.

Il serait prématuré de faire des hypothèses plus précises sur sa constitution. La couleur jaune est sans doute liée à l'existence d'un système de doubles liaisons conjuguées croisées.



Voici les constantes du penténylcarbinol et celle des trois éthers :

|                                                                                                                                                                                                                                                        | Ebullition                       | $n$               | $d$               | R. M. | R. M. th. |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------|-----------|
| Penténylcarbinol.....                                                                                                                                                                                                                                  | 158-160° sous 760 mm.            | 1,4356<br>(18°,5) | 0,8400<br>(18°,5) | 31,08 | 30,90     |
| $\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$                                                                                                                                                                                         | 42° sous 1 mm./74°,5 sous 12 mm. | 1,4328<br>(18°,5) | 0,8140<br>(18°,5) | 58,08 | 58,32     |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$                                                                      | 58° sous 1 mm./91° sous 12 mm.   | 1,4390<br>(24°)   | 0,8200<br>(24°)   | 58,38 | 58,32     |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_7 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \end{array}$ | 73° sous 1 mm./108° sous 12 mm.  | 1,4493<br>(20°)   | 0,8381<br>(20°)   | 58,26 | 58,32     |

J'ai déterminé les fréquences Raman éthyléniques de tous ces éthers.

*Oxyde bisecondaire* : 1642, donc liaison en bout de chaîne comme la constitution l'exige.

*Oxyde primaire-secondaire* : 1641-1655-1672, donc liaison en bout de chaîne et liaison dans la chaîne (*cis* et *trans*).

*Oxyde biprimaire* : 1671, donc liaison au milieu de la chaîne.

Les résultats coïncident donc avec les exigences de la théorie.

En résumé, voici le bilan de la déshydratation :

Après un passage sur bisulfate à 175°, à un débit de 100 g. à l'heure, 100 molécules de propylvinylcarbinol ont donné avec les rendements approximativement indiqués les corps suivants :

|                                                                                                                                                                                                                    |                                       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ .....                                                                                                                              | 0,2 mol.                              |
| $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2$ .....                                                                                                                              | 35 —                                  |
| $\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2$ .....                                                                                                                                | 7 —                                   |
| $\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$ (inaltéré).....                                                                                                                                   | 20 —                                  |
| $\text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ .....                                                                                                                                      | 6 —                                   |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$                                  | 3 mol. = ..... 6 mol. en $\text{C}_6$ |
| $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH} > \text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{C}_5\text{H}_7 \end{array}$ | 10 mol. = 20 —                        |
| $\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_5\text{H}_7\cdot\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2 \end{array}$                                                   | 2 mol. = ..... 4 —                    |
|                                                                                                                                                                                                                    | <hr/> 98 mol.                         |

Examinons maintenant le mécanisme de la réaction.

En ce qui concerne l'isomérisation partielle de l'alcool secondaire en alcool primaire, ce n'est qu'un exemple de plus de la migration allylique. J'ai en effet déjà réalisé cette isomérisation en  $C_4$  sur alumine et aussi par l'action à chaud de l'acide chlorhydrique aqueux dilué (6) ; il n'est pas étonnant qu'elle prenne naissance aussi en phase gazeuse sur bisulfate, les conditions de température étant alors intermédiaires.

Cependant, il semble résulter de l'identité de ces faits, qu'il existe une grande unité de mécanisme entre ces divers modes de traitement. L'hypothèse ionique que j'ai donnée dans le cas de l'isomérisation en présence d'acide chlorhydrique dilué, semble donc convenir aussi dans les réactions catalysées en phase gazeuse : il est tentant d'étendre à ces réactions l'hypothèse ionique, comme je l'ai déjà fait moi-même et comme M. Urion l'a fait en des cas voisins (8).

Quant aux trois éthers-oxydes, les deux symétriques et le mixte, je ne les avais signalés jusqu'ici que dans le traitement de l'alcool secondaire en  $C_4$  par l'acide chlorhydrique aqueux ; mais ainsi que je l'ai fait remarquer un peu plus haut, ils semblent prendre naissance en quantités plus ou moins abondantes dans les divers traitements des divers alcools.

Ce qui est curieux c'est que l'éther dissymétrique domine ; les quantités d'éther bisecondaire, dissymétrique et biprimaire sont entre elles comme 3 est à 10 et à 2. En  $C_4$ , dans le traitement chlorhydrique, elles étaient entre elles comme 2,6, et 2. Ces rendements étant évalués avec une erreur relative de 20 0/0. on peut considérer ces résultats comme tout à fait voisins ; l'explication que j'en donne en  $C_4$  est donc valable ici sans modifications (6).

Chose curieuse aussi, tandis que l'éther mixte présente les fréquences Raman 1655 et 1672 indiquant la présence simultanée de forme *cis* et de forme *trans*, l'éther biprimaire (fréquence Raman 1671) semble exister entièrement sous forme *trans*.

Or des considérations stériques montrent que la forme *trans* doit être prépondérante ; si on admet qu'en dehors de l'empêchement stérique les formes *cis* et *trans* auraient la même probabilité, *a fortiori* si les deux radicaux sont reliés à l'oxygène en bout de chaîne ce même empêchement stérique doit donner la préférence à la forme *trans*. Ce raisonnement ne permet pas de conclure à l'exclusivité de la forme *trans* dans l'éther biprimaire. Nous constatons à l'aide des spectres Raman son exclusivité pratique ; il faut toutefois remarquer que 5 0/0 de forme *cis* passeraient sans doute inaperçus par ce test.

Il reste à expliquer la formation des diènes.

Que l'un ou l'autre des alcools :



donne l'hexadiène-1.3 c'est très facile à admettre, il suffit d'envisager respectivement un départ de H et OH soit en  $\alpha$  soit en  $\gamma$  ; de

même on envisage facilement la formation d'hexadiène-2.4 à partir du second alcool par départ de H et de OH en  $\alpha$ .

Il est autrement plus difficile d'expliquer la formation d'hexadiène-2.4 à partir du premier alcool, et celle d'hexadiène-1.4 à partir de l'un ou de l'autre alcool.

Elles s'expliquent plutôt par une migration d'un atome d'hydrogène à partir des carbures normalement attendus : l'hexadiène-1.3 dans le premier cas, l'hexadiène-2.4 dans le second. Deux migrations successives ou une migration en  $\delta$  expliquent le passage de l'hexadiène-1.3 à l'hexadiène-2.4. Mais, avec cette façon d'envisager les choses, la migration doit suivre la déshydratation et non l'accompagner.

S'il en est bien ainsi, un des diènes, l'hexadiène-2.4 par exemple, doit pouvoir s'isomériser partiellement et sans doute avec équilibre en hexadiènes-1.3 et -1.4 lorsqu'on l'envoie sur bisulfate ou sur alumine.

J'ai vérifié que le résultat est positif dans tous les cas ; l'hexadiène-2.4, bien purifié passant sur l'un ou sur l'autre catalyseur se transforme partiellement en hexadiène-1.3 et -1.4 ; de même l'hexadiène-1.3 s'isomérisé notablement en hexadiènes-1.4 et -2.4 et l'hexadiène-1.4 en hexadiènes-2.4 et -1.3.

Il semble donc bien qu'on ait un équilibre, d'ailleurs non atteint en général, après un seul passage ; à 360° cet équilibre est peu différent de :

|                |      |
|----------------|------|
| Diène-1.4..... | 20/0 |
| — -1.3.....    | 15   |
| — -2.4.....    | 83   |

Les deux premiers chiffres étant garantis à 50 0/0 près, le dernier à 10 0/0.

Cet équilibre paraît devoir se déplacer par variations de température. Le diène-2.4 le plus stable aux températures moyennes, le deviendrait peut-être moins aux températures plus élevées ? S'il en était ainsi on pourrait améliorer le rendement en diène-1.3, ce qui était l'un des buts de ce travail.

L'expérience a montré qu'une élévation de température (460° sur alumine) modifie la composition du mélange.

Après un seul passage, on recueille avec un rendement global de 80 0/0 un mélange de diènes sensiblement constitués comme suit :

|                    |        |                                     |
|--------------------|--------|-------------------------------------|
| Hexadiène-1.4..... | 25 0/0 | } à 20 0/0 près en valeur relative. |
| — -1.3.....        | 20     |                                     |
| — -2.4.....        | 55     |                                     |

Il s'ensuit que si on augmente un peu la teneur en diène 1.3, c'est surtout celle en diène 1.4 qui est améliorée.

D'un autre côté, il y a des pertes (20 0/0 environ) constituées par des gaz, des produits plus volatils, des goudrons du charbon.

Il se fait en effet un véritable cracking ; j'ai pu isoler ainsi, avec un rendement voisin de 6 0/0, du pentadiène-1.3 vraiment inattendu (identifié par ses constantes physiques et par le point de fusion du tétrabromure).



Il est à remarquer que le produit recueilli ne contient pas de carbures en  $C_6$  en dehors des trois diènes signalés, sauf peut-être une trace d'hexadiène-1.5 qui n'a pu être isolé (?).

### CONCLUSION.

Cette étude a permis de débrouiller un problème théorique très complexe : le résultat pratique est assez décevant.

En effet seules les méthodes de déshydratation permettent d'aborder des diènes à plus de cinq atomes de C en quantités un peu considérables, et ces méthodes conduisent toutes à des mélanges; ces mélanges ne sont pas inséparables par distillation, mais l'opération est laborieuse.

On voit cependant que le bisulfate de sodium employé comme catalyseur en phase gazeuse fournit le mélange le plus riche en diène normalement attendu; c'est ainsi que l'alcool (I) donne de cette façon surtout le diène 1.3, l'alcool (II) surtout le diène 1.4; il est probable que ces résultats seraient maintenus en  $C_7$ ; en  $C_8$  il apparaîtrait probablement un autre diène 3.4 qui rendrait la séparation tout à fait impossible.

Les mélanges riches en l'un des hexadiènes peuvent par distillation donner ce diène pur assez rapidement si on veut sacrifier une partie importante du produit (les longues distillations auxquelles je fais allusion et qui ont duré quatre mois, étant justifiées par la nécessité, non seulement d'isoler des produits purs, mais aussi d'évaluer la composition centésimale de l'ensemble).

Ainsi : l'alcool (I) sera la matière première pour l'obtention de l'hexadiène-1.3 (rendement en produits pur 25 0/0) (catalyseur bisulfate à 175°).

L'alcool (II), la matière première pour l'hexadiène-2.4 (rendement 80 0/0) (catalyseur bisulfate à 175° ou à la rigueur alumine à 300°).

Enfin il est confirmé que le méthylpropénylcarbinol est la meilleure matière première dans la préparation du pentadiène-1.3; ici l'alumine à 300° peut être employée sans aucun inconvénient.

Le butadiène-1.3 est devenu un produit industriel : la déshydratation du méthylvinylcarbinol restera néanmoins une méthode de laboratoire assez rapide pour l'obtention de ce carbure.

Les autres diènes linéaires conjugués ou non conjugués semblent rester pratiquement inaccessibles par la méthode de déshydratation.

### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.* (X), 1928, 10, 169.
- (2) REIF, *Ber. deutsch. Ges.*, 1908, 41, 2744.
- (3) DUMOULIN, *C. R.*, 1926, 182, 974.
- (4) MATIGNON, MOUREUX et DODE, *Bull. Soc. Chim.* (V), 1931, 2, 1169.
- (5) FOURNIER, *Bull. Soc. Chim.* (111), 1896, 15, 402.
- (6) Ch. PRÉVOST, *Ann. Chim.* (X), 1928, 10, 155.
- (7) PRÉVOST et OU KIUN HOUC, *C. R.*, 1931, 206, 1661.
- (8) URION, *Ann. Chim.* (XI), 1934, 1, 5.

**N° 8. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. III. N-alcoyl- et N-acidyl-aryldoximes; par P. GRAMMATICAKIS.**

(1.6.1940.)

L'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des dérivés N-alcoylés et N-acidylés des aryldoximes montre que :

1° Le chromophore de ces aryldoximes N-substituées est plus absorbant que celui des aryldoximes et de leur dérivés O-substitués.

2° Les courbes d'absorption des dérivés N-acidylés des aryldoximes se trouvent déplacées vers l'U.-V. par rapport à celles des dérivés N-substitués correspondants et vers le visible par rapport à celles des oximes.

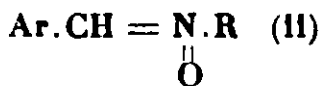
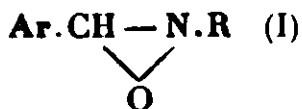
3° Les courbes d'absorption des dérivés acétylés des oximes, que l'on considère d'après Hantzsch comme étant des oximes O-acétylées, sont identiques à celles des dérivés N-aminoformylés des oximes; par suite ces dérivés acétylés des oximes doivent être considérés comme étant en réalité des dérivés N-acétylés des oximes.

4° La substitution des H du noyau du groupe  $C_6H_5.CH=N(:O)$  se traduit par une modification du spectre de la benzaldoxime N-benzylée analogue à celle observée dans le cas de la benzaldoxime et de son dérivé O-benzylé, le remplacement des divers H du groupe  $CH_2.C_6H_5$  de la N-benzyl-benzaldoxime par des radicaux transparents étant, par contre, sans influence.

L'auteur donne les méthodes de préparation et de purification de toutes les substances étudiées.

J'ai étudié dans un mémoire précédent (1) les spectres d'absorption des oximes et des O-benzyl-oximes des aldéhydes et des cétones des types  $R.C_6H_4.CHO$  et  $R.C_6H_4.CO.C_2H_5$  [où  $R=(o, m, p,) CH_3, CH_3O$ ]. J'ai constaté, en accord avec les observations déjà faites par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Hoch (2), que les dérivés O-benzylés des oximes possèdent des spectres d'absorption très voisins de ceux des oximes dont ils dérivent (*ce qui indique une même structure*), les spectres des O-benzyl-oximes étant légèrement déplacés vers le visible.

Le présent mémoire sera consacré à l'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des N-alcoyl- et N-acidyl-aryldoximes. Pour la représentation classique de ces aldoximes N substituées on utilise, en général, soit la formule I (forme de Beckmann), soit la formule II (forme « nitrone »)



La formule II a été également adoptée par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas, pour la représentation des N-benzyl-aryldoximes, comme s'ac-

cordant tout à fait avec leurs spectres d'absorption dans l'U.-V. moyen.

On peut ajouter à ces deux formules I et II d'autres formules introduites par les conceptions modernes sur la nature de la valence. Citons par exemple la formule  $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{N} \cdot \text{R}$  (III), défendue en par-



ticulier par Sidgwick (3), qui se différencie de la formule II par la nature de la liaison N-O, cette liaison étant de nature semipolaire dans la formule III et de nature homopolaire dans la formule II.

Je dois remarquer qu'aucune de ces trois formules n'est en accord complet avec les faits expérimentaux (chimiques et physico-chimiques). Une étude approfondie de cette question sera publiée ultérieurement.

Mais comme il est nécessaire pour l'exposé des propriétés des oximes N-substituées de représenter ces substances par une formule, je choisirai la formule II, sans supposer toutefois que celle-ci s'accorde mieux avec les faits expérimentaux.

Notons de plus que les recherches spectrales qui font l'objet de ce mémoire ne m'ont pas permis d'éliminer complètement l'arbitraire de ce choix, les résultats de ces recherches concernant la forme de ces oximes N-substituées pouvant être résumés comme suit :

1° Le groupe chromophore des oximes étudiées est plus transparent que celui de leurs dérivés N-substitués.

2° Une partie du chromophore,  $\text{Ar} \cdot \text{CH} = \text{N}$ , doit être commune aux oximes et à leurs dérivés N-substitués du fait que les courbes d'absorption d'une oxime et de ses dérivés N-substitués possèdent sensiblement la même forme.

L'absorption des oximes N-benzylées des arylaldéhydes est différente de celle des dérivés O-benzylés isomères (ce qui indique une différence dans la structure de leurs chromophores), les courbes d'absorption des O-benzyl-aryldoximes étant plus près de l'U.-V. que celles de leurs isomères N-benzylés.

En ce qui concerne les variations du spectre d'absorption de la N-benzyl-benzaldoxime,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N} (: \text{O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , provoquées par la substitution des divers H du noyau du groupe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N}$ , par  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$ , elles sont analogues à celles observées dans le cas de son isomère O-benzylé (*Fig. 1*). Ainsi, par exemple, le remplacement d'un H en position ortho sur le noyau benzénique par  $\text{CH}_3$  s'accompagne d'un très faible déplacement de l'absorption vers le visible. De même la substitution du même H par  $\text{CH}_3\text{O}$  se traduit également par un déplacement de l'absorption vers le visible, plus grand que pour le cas de  $\text{CH}_3$ , et par un dédoublement de la bande la plus proche du visible; la forme de cette dernière bande se retrouve également dans tous les dérivés étudiés de la salicyldaldoxime.

Tandis que la substitution d'un H du noyau du groupe  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} = \text{N}$  de la N-benzyl-benzaldoxime par un groupe transparent provoque une modification plus ou moins importante du

spectre de cette substance, par contre, le remplacement des H du groupe  $-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  de cette benzaldoxime par des radicaux trans-rents ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ) est sans influence sensible, comme on peut le constater en comparant les spectres de la N-benzyl-benzaldoxime et des benzaldoximes N-substituées du type :

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{R}$ -(4) [où  $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{ClI}_3$ ,  $\text{ClI}_3\text{O}$ ] (*Fig. II*). Ceci nous montre que ces substitutions des H du groupe  $\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  n'affectent pas le chromophore complexe  $[\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{ClI}=\text{N}(\text{:O})]$  déterminant l'absorption de la N-benzyl-benzaldoxime.

L'identité des spectres d'absorption du dérivé N-aminoformylé d'une arylaldoxime,  $\text{Ar}\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  et du dérivé acétylé de la même oxime dont la formule jusqu'à présent admise est  $\text{Ar}\cdot\text{CH}=\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ( $\alpha$ -acétyl-arylaldoxime) (*Fig. III*), montre que ces deux catégories de composés doivent avoir la même structure. Or, étant donné que l'effet spectral de la substitution d'un H de  $-\text{NH}$ -par  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ou  $\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  est le même (4), et que la formule des N-aminoformyl-arylaldoximes semble bien établie au point de vue chimique et correspond à des dérivés N-acidylés des arylaldoximes, on doit admettre que les  $\alpha$ -acétyl-arylaldoximes sont en réalité des N-acétyl-arylaldoximes et non pas des O-acétyl-arylaldoximes, comme Hantzsch (5) l'a supposé, d'ailleurs sans aucune raison chimique.

La comparaison du spectre d'absorption d'une N-benzyl-oxime et d'une N-acidyl-oxime d'un même arylaldéhyde (*Fig. V*) montre, en accord avec les effets spectraux de l'acidylation des hydrazones et des amines en général, que les courbes d'absorption des N-acidyl-arylaldoximes sont beaucoup plus éloignées du visible que celles des N-benzyl-arylaldoximes correspondantes.

D'autre part, si l'on compare les spectres d'absorption des N-acidyl-oximes et des oximes correspondantes (*Fig. V*) ou constate que les courbes d'absorption des oximes sont plus ou moins déplacées vers l'U.-V. par rapport à celles de leurs dérivés N-acidylés, contrairement à ce que l'on aurait pu prévoir si les oximes et leurs dérivés N-acidylés avaient possédé le même groupe chromophore. Cet effet bathochrome anormal qui accompagne la N-acidylation des arylaldoximes étudiées peut être attribué à un changement dans la structure du chromophore de ces oximes, le chromophore des arylaldoximes étant plus transparent que celui de leurs dérivés N-acidylés correspondants. Cette hypothèse est en accord également avec les différences d'absorption mentionnées ci-dessus entre les N-alcoyl- et les N-acidyl-arylaldoximes. On peut donc admettre que les N-acidyl- et les N-alcoyl-arylaldoximes possèdent le même chromophore complexe [par exemple :  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot-$ ].

*En résumé*, l'étude comparative des spectres d'absorption des arylaldoximes N-substituées (N-alcoylées et N-acidylées) nous montre que ces composés possèdent le même chromophore, différent de celui des arylaldoximes et O-benzyl-arylaldoximes, le chromophore des composés de ces deux dernières séries étant plus transparent que celui des arylaldoximes N-substituées correspondantes.

De plus, la substitution des H du noyau du groupe  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})$

de la N-benzyl-benzaldoxime par des radicaux  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$  se traduit par une modification du spectre de cette benzaldoxime N-substituée analogue à celle observée dans le cas de la benzaldoxime et de son dérivé O-benzylé, le remplacement de divers H du groupe  $-\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  de la N-benzyl-benzaldoxime par des radicaux transparents étant par contre sans influence.

Au cours de ce travail, j'ai mesuré l'absorption des composés suivants :

N-benzyl-o-méthylbenzaldoxime (2)- $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

N-benzyl-p-méthylbenzaldoxime (4)- $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

N-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime

(2)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

N-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime

(3)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

N-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime

(4)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

N-( $\alpha$ -phényl-propyl)-benzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$

N-[ $\alpha$ -(p-méthylphényl)-propyl]-benzaldoxime

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ -(4)

N-[ $\alpha$ -(p-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{OCH}_3$ -(4)

N-acétyl-benzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

N-aminoformyl-benzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

N-acétyl-anisaldoxime (4)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

N-aminoformyl-anisaldoxime (4)- $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

N-acétyl-salicylaldoxime (2)- $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

N-aminoformyl-salicylaldoxime (2)- $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}=\text{N}(\text{:O})\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$

Benzisoxazol  $\text{C}_6\text{H}_4<\overset{\text{CH}}{\underset{\text{O}}{\text{>}}}\text{N}$

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques (et dans certains cas sur les solutions alcooliques et cyclohexaniques) des substances étudiées aux concentrations N/100, N/1.000 et N/10.000.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et en abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

*N-alcoyl-arylaldoximes.* — Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes d'absorption des oximes N-benzylées de l'o-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du p-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), de l'o-méthoxybenzaldéhyde (courbe 3), du m-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du p-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5) et du benzal-

déhyde (\*) (courbe 6). En comparant les courbes d'absorption de ces arylaldoximes N-benzylées on constate que les effets spectraux de la substitution des H en diverses positions sur le noyau benzénique par  $\text{CH}_3$  ou  $\text{CH}_3\text{O}$  sont les mêmes que dans le cas des oximes et de leurs dérivés O-benzylés.

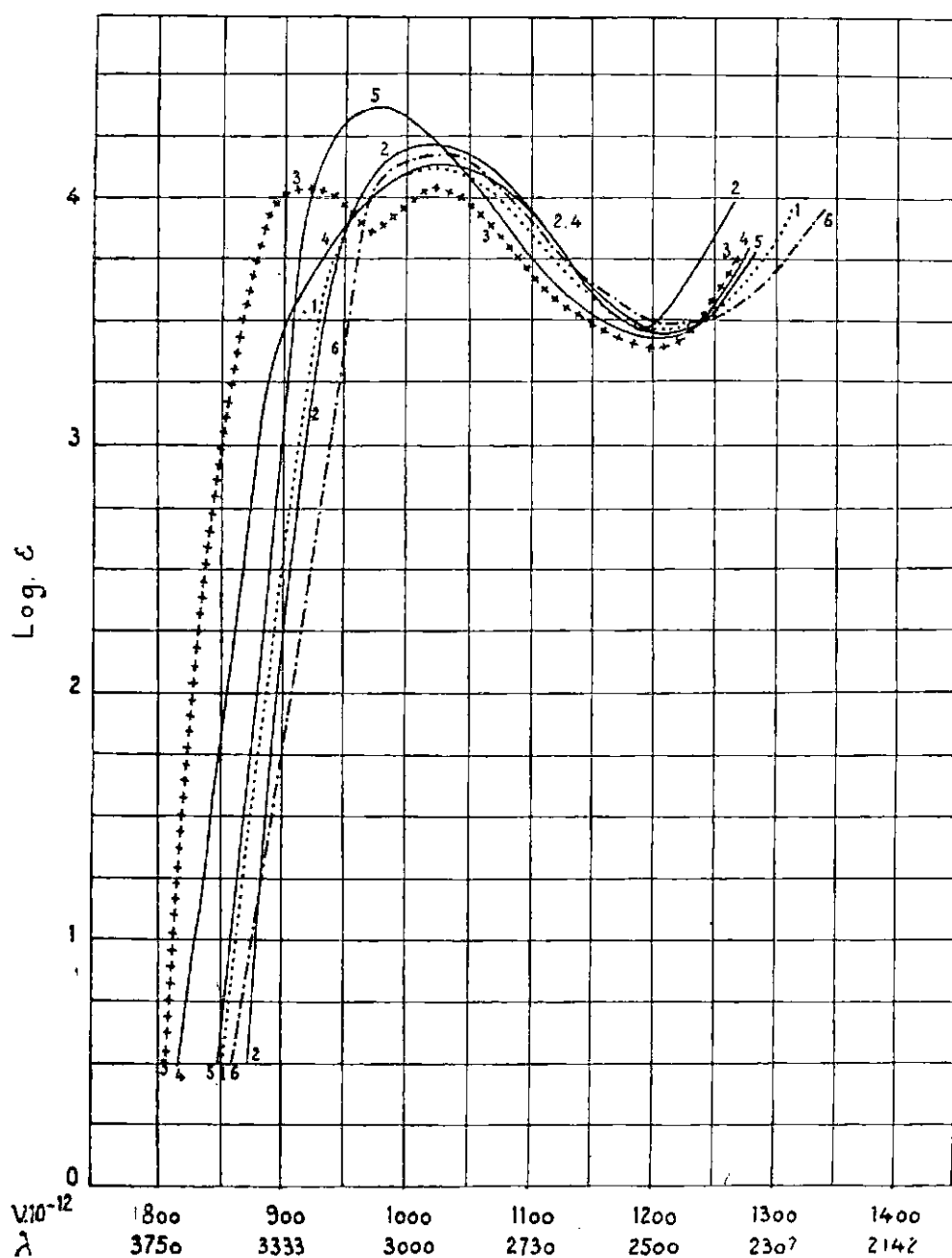


Fig. 1

Sur la figure II sont représentées les courbes d'absorption des N-benzyl-benzaldoxime (courbe 4), N-( $\alpha$ -phényl-propyl)-benzaldoxime (courbe 1), N-[ $\alpha$ -(*p*-méthylphényl)-propyl]-benzaldoxime (courbe 2)

(\*) Les courbes d'absorption de la N-benzyl-benzaldoxime, de la salicylaldoxime et de la benzaldoxime ont été empruntées à M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et ses collaborateurs.

et N-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime (courbe 3). On observe que toutes ces oximes, qui ne diffèrent que par des modifications du groupe benzyle de la N-benzyl-benzaldoxime, possèdent des spectres d'absorption presque identiques.

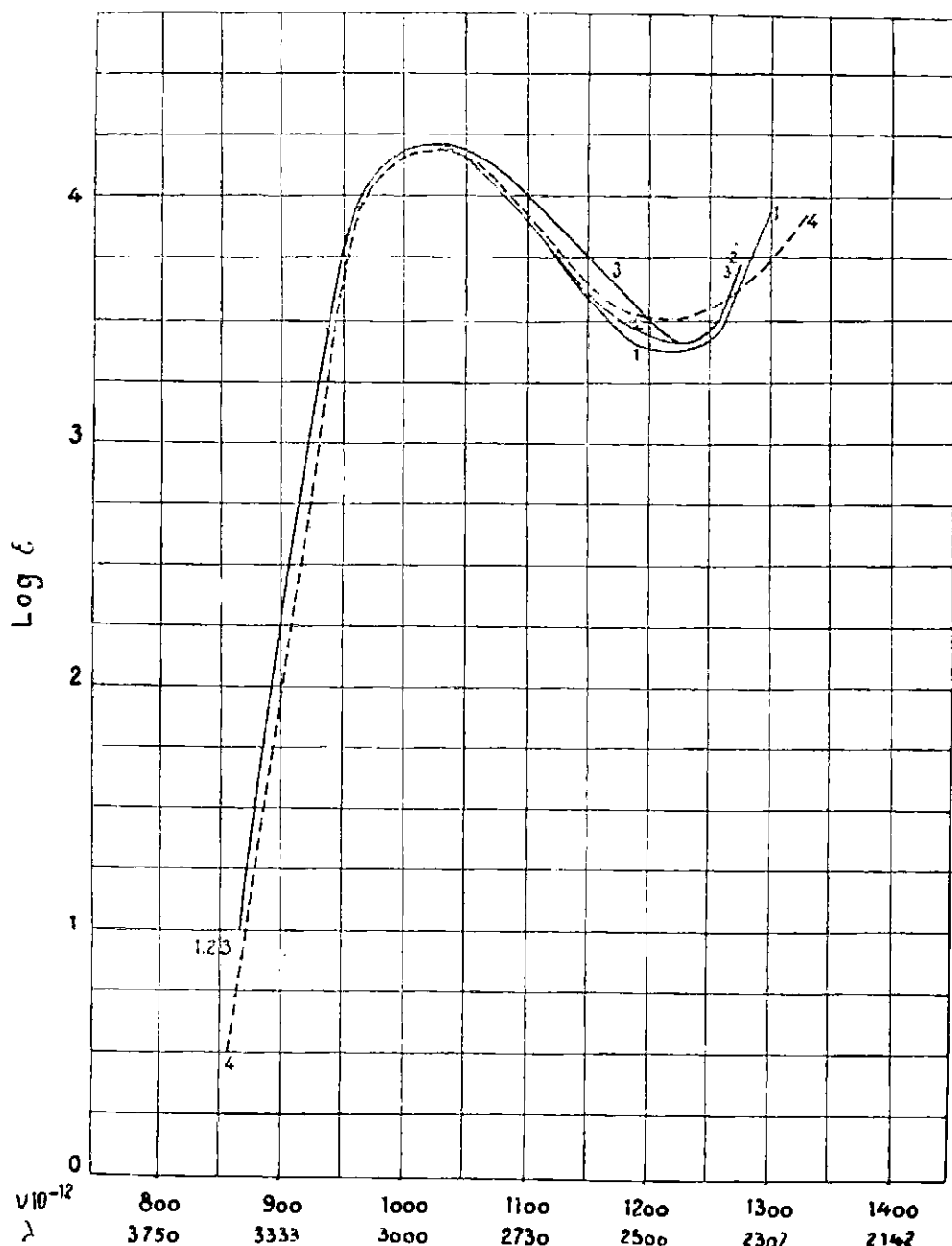


Fig. 2

*N-acidyl-arylalldoximes.* — La figure III contient les courbes d'absorption de la N-aminoformyl-benzalldoxime (courbe 1), de la N-acétyl-benzalldoxime (courbe 2 dans l'alcool, courbe 2' dans le cyclohexane), de la N-aminoformyl-anisalldoxime (courbe 3), de la N-acétyl-anisalldoxime (courbe 4 dans l'alcool, courbe 4' dans le cyclohexane), de la N-aminoformyl-salicylalldoxime (courbe 5) et de la N-acétyl-salicylalldoxime (courbe 6 dans l'alcool, courbe 6' dans le cyclohexane). La comparaison de toutes ces courbes nous montre

que les N-acétyl-oximes et les N-aminoformyl-oximes des mêmes aldéhydes, en solution alcoolique, possèdent des spectres d'absorption identiques. Les spectres d'absorption des solutions cyclohexaniques des dérivés acétylés de ces oximes sont sensiblement identiques à ceux de leurs solutions alcooliques, avec un très faible déplacement vers l'U.-V. des courbes d'absorption de leurs solutions cyclohexaniques.

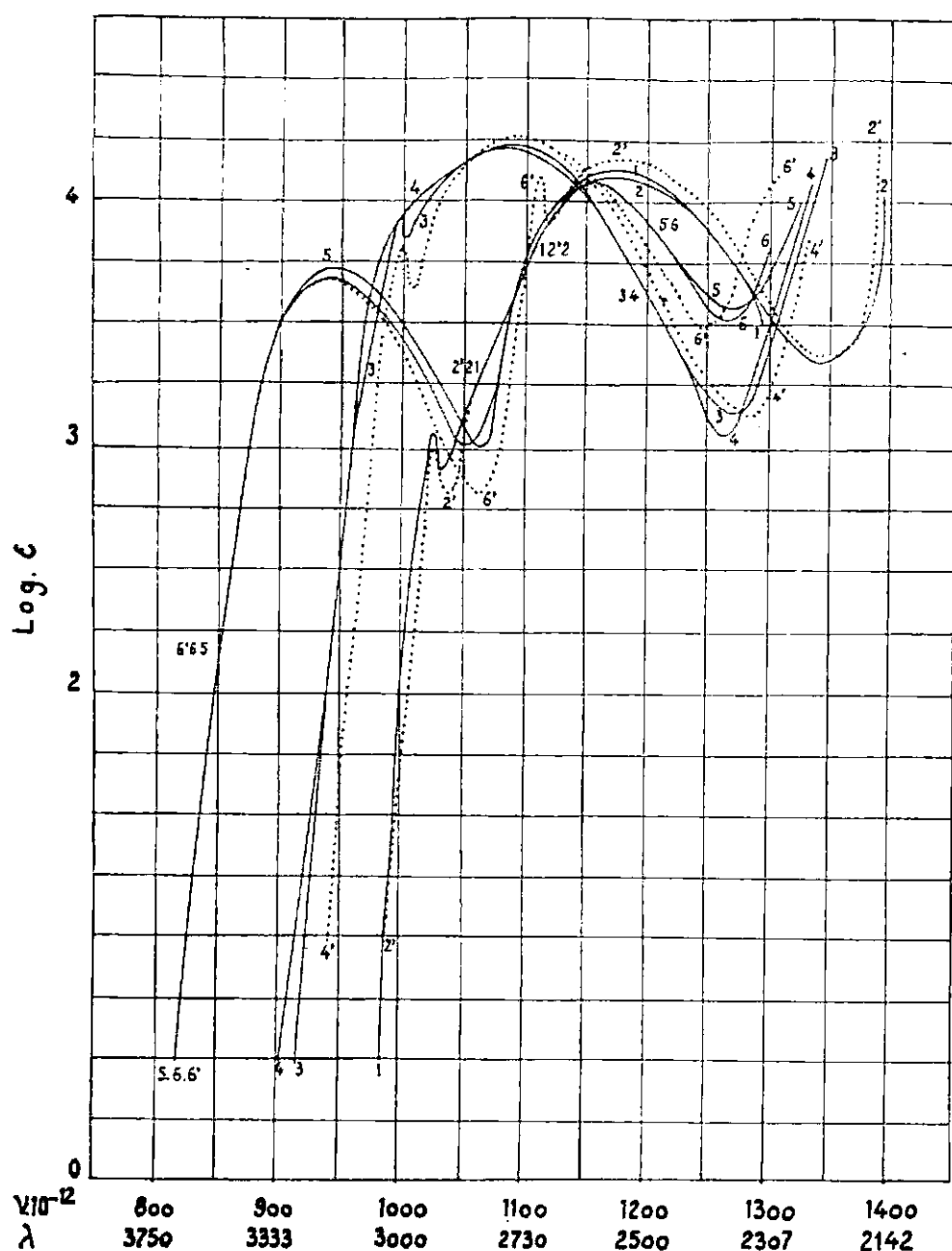


Fig.3

Sur la figure IV se trouvent tracées les courbes d'absorption de la salicylaldoxime (courbe 3), de la N-acétyl-salicylaldoxime (courbe 1 dans l'alcool, courbe 1' dans le cyclohexane) et du benzisoxazol (courbe 2 dans l'alcool, courbe 2' dans le cyclohexane) produit de cyclisation des N-acétyl-salicylaldoximes. On constate



que la transformation de la salicylaldoxime ou de la N-acétyl-salicylaldoxime en benzisoxazol s'accompagne d'un fort déplacement de l'absorption vers l'U.-V., d'une diminution importante de l'intensité d'absorption sans changement de la forme de la courbe d'absorption. De plus, dans le spectre de la solution cyclohexanique du benzisoxazol apparaissent des bandes fines dans la région spectrale la plus proche du visible.

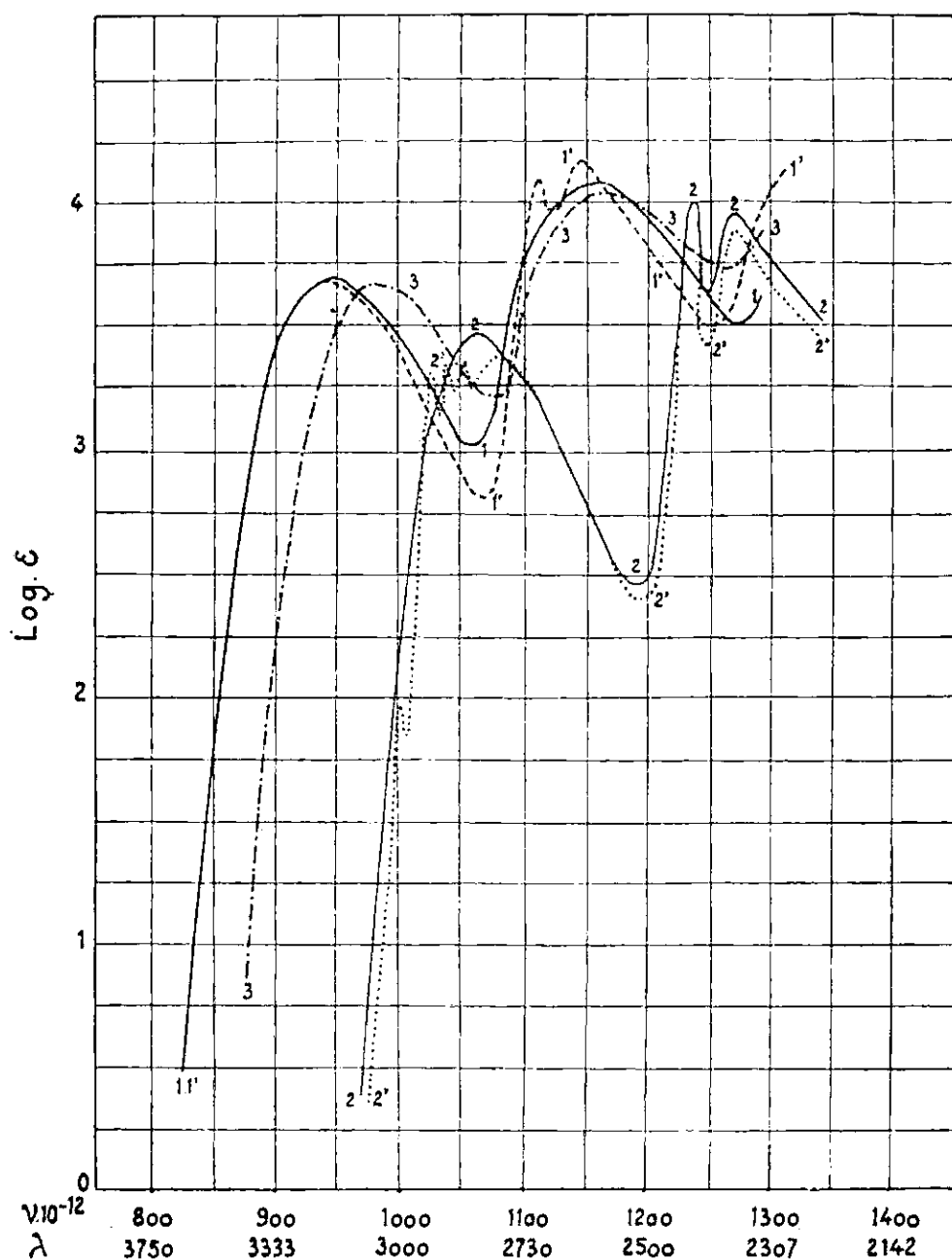


Fig. 4

Sur la figure V se trouvent tracées les courbes d'absorption de la benzaldoxime (courbe 1), de la N-acétyl-benzaldoxime (courbe 1'), de la N-benzyl-benzaldoxime (courbe 1''), de l'anisaldoxime (courbe 2), de la N-acétyl-anisaldoxime (courbe 2'), de la N-benzyl-anisaldoxime (courbe 2''), de la salicylaldoxime (courbe 3) et de la N-acétyl-salicylaldoxime (courbe 3'). La comparaison de ces courbes

montre que les courbes des oximes et de leurs dérivés N-benzylés et N-acidylés se rapprochent du visible dans l'ordre suivant : oxime, oxime N-acidylée, oxime N-benzylée.

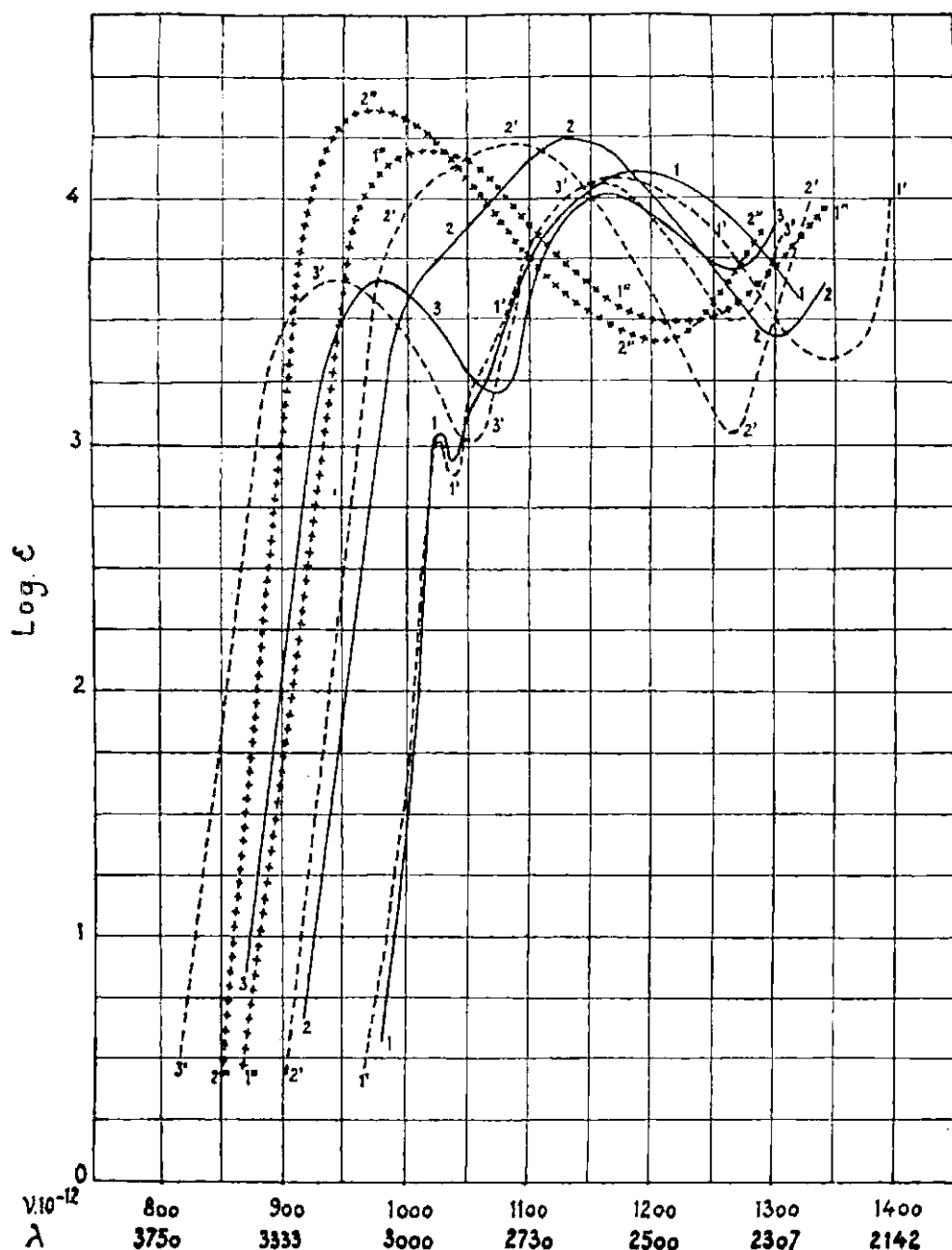
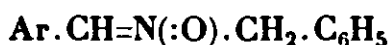


Fig. 5

## II. — Préparation et purification des substances.

Les N-benzyl-aryldoximes ont été obtenues par condensation de la N-benzyl-hydroxylamine avec les arylaldéhydes, les N-acétyl-aryldoximes par traitement des arylaldoximes avec de l'anhydride acétique et les N-aminoformyl-aryldoximes par action des arylaldéhydes sur une solution aqueuse d'oxyurée à 0°.

A. — *N*-benzyl-arylaldoximes.

On prépare les *N*-benzyl-arylaldoximes par action de la *N*-benzyl-hydroxylamine (1 mol.) sur l'aldéhyde (1 mol.) au sein du benzène ou de l'alcool. La réaction est en général exothermique. Après avoir séché sur  $\text{CO}_3\text{K}_2$  le produit de la réaction, on le cristallise dans un mélange de benzène et de ligroïne, ou de benzène et d'éther.

Les *N*-benzyl-arylaldoximes étudiées sont solubles dans le chloroforme, le benzène, l'alcool, insolubles dans l'éther de pétrole et presque insolubles dans l'éther. Les *N*-benzyl-arylaldoximes se décomposent par distillation.

a) *N*-benzyl-hydroxylamine ( $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ ). — Cette hydroxylamine *N*-benzylée qui m'a servi comme matière première a été préparée selon Behrend et Leuchs (6) par hydrolyse chlorhydrique de la *N*-benzyl-benzaldoxime. La synthèse de cette oxime a été réalisée par oxydation de la  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine, obtenue elle-même par action du chlorure de benzyle sur le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en milieu hydroalcoolique.

Je ferai les remarques suivantes concernant la préparation de la *N*-benzyl-hydroxylamine :

1° Si l'on opère sur de petites quantités de chlorure de benzyle et de chlorhydrate d'hydroxylamine le rendement en  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine peut atteindre 80 0/0; mais si l'on utilise de plus grandes quantités de ces substances le rendement diminue considérablement. Si l'on remplace d'autre part  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  par  $\text{CO}_3\text{K}_2$  le rendement augmente légèrement.

2° L'oxydation de la  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine en *N*-benzyl-benzaldoxime s'effectue avec un rendement théorique indépendant de la quantité de la substance mise en œuvre et de la nature du solvant (éther, benzène), en ayant soin, toutefois, d'agiter mécaniquement le mélange et de le chauffer légèrement au commencement et à la fin de l'opération. On peut également oxyder la dibenzyl-hydroxylamine en *N*-benzyl-benzaldoxime au moyen de l'eau oxygénée à 100 vol. (en milieu acétique ou ammoniacal) et de l'oxyde jaune de mercure.

La *N*-benzyl-hydroxylamine régénérée de son chlorhydrate, préalablement purifié comme d'habitude, et recristallisée dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole fond à 57°.

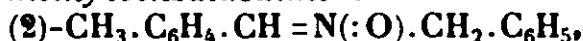
J'ai tenté de préparer la *N*-benzyl-hydroxylamine par action du chlorure de benzyle (1 mol.) sur l'hydroxylamine (10 mol.) dans l'alcool méthylique absolu à froid, mais il ne se forme dans ces conditions que de la  $\beta$ -dibenzyl-hydroxylamine.

Un autre essai d'obtention de la *N*-benzyl-hydroxylamine par action du bromure de phénylmagnésium sur la formaldoxime n'a pas réussi non plus; ce résultat, d'ailleurs, était à prévoir d'après les recherches de Busch et Hobein (7) sur l'action des organomagnésiens sur les oximes.

b) *N*-benzyl-arylaldoximes. — Les produits préparés par conden-

sation directe des aldéhydes et de la N-benzyl-hydroxylamine sont les suivants :

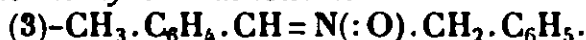
1. *N-benzyl-o-méthylbenzaldoxime* :



Aiguilles très fines, incolores, fondant à 92°.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$  Calculé 6,22 Trouvé 6,31

2. *N-benzyl-m-méthylbenzaldoxime* :



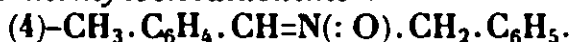
Elle se présente sous forme d'une huile visqueuse légèrement colorée qui cristallise à la longue. Ne disposant que d'une petite quantité de cette oxime je n'ai pu la préparer à l'état optiquement pur.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$  Calculé 6,22 Trouvé 6,32

*Chlorhydrate* ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONCl}$ ). — J'ai préparé le chlorhydrate de l'oxime ci-dessus en faisant passer un courant de  $\text{ClH}$  sec dans sa solution benzénique. On obtient un précipité incolore, qui, cristallisé dans un mélange d'alcool absolu et d'éther, se présente sous forme d'une poudre microcristalline fondant à 123° (bloc Maquenne).

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ONCl}$  Calculé 5,34 Trouvé 5,30

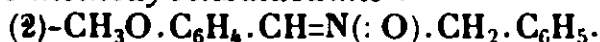
3. *N-benzyl-p-méthylbenzaldoxime* :



Aiguilles très fines, incolores, fondant à 119°.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}$  Calculé 6,22 Trouvé 6,21

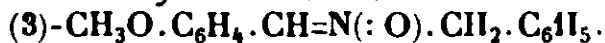
4. *N-benzyl-o-méthoxybenzaldoxime* :



Aiguilles incolores, fondant à 84°.

Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  Calculé 5,80 Trouvé 5,78

5. *N-benzyl-m-méthoxybenzaldoxime* :



Aiguilles incolores fondant à 77°.

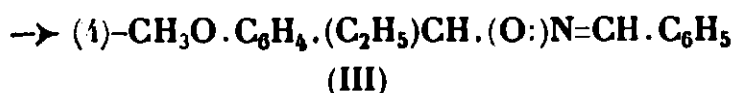
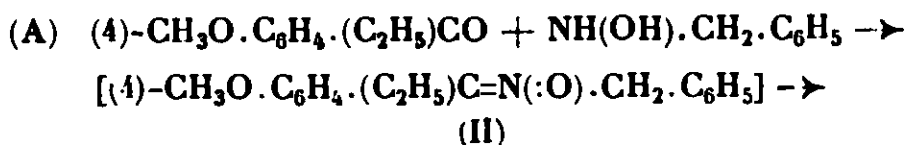
Analyse (Dumas).  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$  Calculé 5,80 Trouvé 5,83

6. *N-benzyl-p-méthoxybenzaldoxime*. — Aiguilles incolores fondant à 109°.

c) *Essais de préparation des cétoximes N-benzylées*. — Les cétones réagissent rarement avec la N-benzyl-hydroxylamine pour donner des N-benzyl-cétoximes. Pour les préparer, j'ai fait en vain plusieurs tentatives que je décrirai brièvement.

1° Action directe de la N-benzyl-hydroxylamine ou de son chlorhydrate sur les cétones ou leurs dérivés (dérivés chlorés, imines, acétales) avec ou sans solvant. Tous les essais effectués dans ce sens, malgré la variation des conditions opératoires (nature du

milieu, température, durée de chauffage), ont été négatifs. Dans un cas où j'ai laissé en contact pendant longtemps un mélange équimoléculaire de *p*-méthoxypropiophénone et de N-benzyl-hydroxylamine en présence de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  et en milieu alcoolique, j'ai obtenu un produit fondant à  $88^\circ$ . Mais l'oxime ainsi formée est en réalité la N-[ $\alpha$ -(*p*-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime (III), l'isomère du produit de la réaction (II).



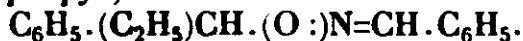
2° Condensation directe des cétoximes ou des cétoximes sodées avec les halogénures de benzyle. On obtient des dérivés O-benzylés des cétoximes, à côté de petites quantités de N-alcoyl-arylaldoximes provenant de l'isomérisation de la cétoxime N-benzylée normale comme dans le schéma ci-dessus.

3° Oxydation des N-benzyl-imines selon le schéma



J'ai cru utile d'effectuer quelques essais préliminaires sur les aldimines N-benzylées, étant donné que les aldoximes N-benzylées qui pouvaient se former selon (B) avaient été déjà préparées par condensation directe de la N-benzyl-hydroxylamine avec les aldéhydes. Notons que la réaction inverse de (B) a été déjà réalisée dans le cas de quelques N-phényl-aldoximes par Angéli et ses collaborateurs (8). Il fallait choisir convenablement les agents d'oxydation, afin d'éviter l'hydrolyse du groupe  $\text{C}=\text{N}$  et l'oxydation ultérieure du groupe  $\text{C}=\text{N}(\text{:O})$ . Le choix d'un tel oxydant n'est pas aisé. Le ferricyanure de potassium, par exemple, en milieu alcalin, respecte le groupe  $\text{C}=\text{N}(\text{:O})$  mais il hydrolyse le groupe  $\text{C}=\text{N}$ . C'est ainsi qu'en l'utilisant dans le cas de la *p*-méthylbenzaldimine N-benzylée, j'ai obtenu avec un rendement quantitatif l'acide *p*-toluique, tandis qu'en opérant exactement dans les mêmes conditions avec la *p*-méthylbenzaldoxime N-benzylée, je l'ai retrouvée intacte à la fin de l'expérience. D'autres expériences réalisées d'une manière semblable à celle décrite ci-dessus, avec d'autres oxydants [eau oxygénée (3 0/0-30 0/0 en milieu neutre, ammoniacal, acétique), oxyde jaune de mercure, acide perbenzoïque, acide persulfurique] ne m'ont pas permis davantage d'atteindre le but proposé.

4° Oxydation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HgO}$ ) de certains dérivés de l'hydroxylamine du type  $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot \text{N(OH)} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Comme dans les essais précédents (1 et 2) on obtient des N-alcoyl-benzaldoximes du type  $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{CH} \cdot (\text{O:})\text{N}=\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  et non pas des cétoximes benzylées de la forme  $\text{Ar} \cdot (\text{R})\text{C}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ .

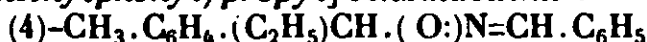
B. — *N-alcoyl-aryldoximes.*1. *N-( $\alpha$ -phényl-propyl)-benzaldoxime :*

Elle a été obtenue avec un rendement théorique par oxydation, en milieu chloroformique, à l'aide de l'oxyde jaune de mercure de la N-( $\alpha$ -phényl-propyl)-N-benzyl-hydroxylamine



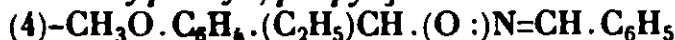
P. F. 99°; chlorhydrate, P. F. 180° (déc.); phénylurée, P. F. 155°], elle-même préparée par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ , en milieu étheré, sur la N-benzyl-benzaldoxime (rendement 80 0/0).

Cette benzaldoxime N-benzylée recristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther se présente sous forme d'aiguilles soyeuses fondant à 116°. Elle est soluble dans le chloroforme, le benzène, l'alcool, l'acétone, insoluble dans l'éther de pétrole et peu soluble dans l'éther.

2. *N-[ $\alpha$ -(p-méthylphényl)-propyl]-benzaldoxime :*

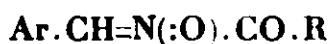
Elle a été préparée comme la N-alcoyl-benzaldoxime précédente, par oxydation au moyen de  $\text{HgO}$  de la N-[ $\alpha$ -(p-méthylphényl)-propyl]-N-benzyl-hydroxylamine [(4)- $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}.\text{N}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ ; P. F. 95-96°; chlorhydrate, P. F. 160° (déc.); phénylurée, P. F. 126°], elle-même obtenue par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  sur la N-benzyl-p-méthylbenzaldoxime.

Cette N-alcoyl-benzaldoxime cristallisée dans un mélange de chloroforme et d'éther de pétrole se présente sous forme d'aiguilles très fines, incolores, fondant à 112°. Elle est soluble dans le benzène, le chloroforme, l'alcool, l'acétone, peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole.

3. *N-[ $\alpha$ -(p-méthoxyphényl)-propyl]-benzaldoxime :*

Elle a été préparée comme les N-alcoyl-benzaldoximes précédentes par oxydation avec  $\text{HgO}$  jaune de la N-[ $\alpha$ -(p-méthoxyphényl)-propyl]-N-benzyl-hydroxylamine [(4)- $\text{CH}_3\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}.\text{N}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ ; P. F. 78-79° (éther + éther de pétrole); chlorhydrate, P. F. 165° (déc.); phénylurée, P. F. 131°], elle-même obtenue par traitement de la N-benzyl-anisaldoxime avec  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ .

La N-alcoyl-benzaldoxime ci-dessus cristallisée dans un mélange de benzène et de ligroïne se présente sous forme d'aiguilles fines groupées en houppes fondant tantôt à 87-88° tantôt à 96-97°.

C. — *N-acidyl-aryldoximes.*

I. — *N-aminoformyl-aryldoximes*  $\text{Ar}.\text{CH}=\text{N}:(\text{O}).\text{CO}.\text{NH}_2$ . — Elles ont été préparées suivant Conduché (10) en ajoutant une

molécule d'aldéhyde fraîchement distillé à une solution aqueuse, refroidie à 0°, de 1,5 molécule d'oxyurée.

1° *N-aminoformyl-benzaldoxime*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , P. F. 124° (aie.).

2° *N-aminoformyl-p-méthoxybenzaldoxime* :

(4)- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , P. F. 133° (aic.).

3° *N-aminoformyl-salicylaldoxime* (2)- $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , P. F. 112-115° (alc., acétate d'éthyle). Dans la préparation de cette substance, on trouve comme produit secondaire le nitrile salicylique.

II. — *N-acétyl-arylaldoximes*  $\text{Ar} \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . — Elles ont été obtenues par traitement des arylaldoximes avec un excès d'anhydride acétique (réaction exothermique), décomposition de l'excès d'anhydride acétique avec une solution refroidie de bicarbonate de sodium et extraction par l'éther du dérivé acétylé.

1° *N-acétyl-benzaldoxime*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , P. F. 15°. — Cette oxime acétylée, préparée déjà par Hantzsch (11), a été considérée par ce savant comme un dérivé O-acétylé de la benzaldoxime ayant la formule  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ .

On sait l'importance que ce savant a attribué à cette formule des dérivés acétylés des oximes, basant sur celle-ci ses considérations sur la détermination de la configuration des aldoximes stéréoisomères. Mais d'après les résultats précédents ces considérations semblent discutables.

2° *N-acétyl-anisalaldoxime* (4)- $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . — Préparée comme la N-acétyl-benzaldoxime et recristallisée dans l'acétone ou le cyclohexane, elle fond à 48°.

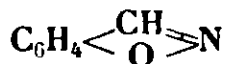
3° *N-acétyl-salicylaldoxime* (2)- $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . — Cette oxime a été préparée suivant Lindemann et Thiele (12) en chauffant pendant 1/4 d'heure au B.-M. la salicylaldoxime avec un grand excès d'anhydride acétique.

On obtient par cette méthode à côté de l'oxime N-acétylée un peu de nitrile salicylique et de nitrile acétoxy-salicylique.

Cette oxime N-acétylée a été considérée par les auteurs précédents, ainsi que par Brady et Dunn (13), comme étant un dérivé O-acétylé de la salicylaldoxime.

Cette substance recristallisée dans le benzène fond à 75°.

#### D. — *Benzisoxazol*.



Le benzisoxazol ( $\text{Eb}_{14}$ : 87°;  $n_D^{20,8} = 1,5621$ ), a été préparé suivant Lindemann et Thiele (12) en chauffant à 120-140° sous 20 mm. la N-acétyl-salicylaldoxime jusqu'à cessation de dégagement d'acide acétique.

A côté du benzisoxazol, il se forme un peu de nitrile salicylique.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, ....
- (2) M<sup>me</sup> RAMAHT-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, 5, 987.
- (3) SIDGWICK, *The electron theory of valence*, p. 127, Oxford, 1937.
- (4) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1599; P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, ....
- (5) HANTZSCH, *Ber.*, 1891, 24, 13, 37, 41.
- (6) BEHREND et LEUCHS, *Lieb. Ann.*, 1890, 257, 206.
- (7) BUSCH et HÖRBEIN, *Ber.*, 1907, 40, 2906; P. GRAMMATICAKIS, *C. B.*, 1940, 210, 716.
- (8) ANOELI, ALESSANDRI et AIAZZI-MANZINI, *Atti Lincei*, 1911, 20, I, 546.
- (9) P. GRAMMATICAKIS, Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. (Thèse de Doctorat, Paris, Jouve 1938).
- (10) CONDUCHÉ, *Ann. Chim.*, 1907, 12, 554; 1908, 13, 26, 41.
- (11) HANTZSCH, *Ber.*, 1891, 24, 37, 41.
- (12) LINDEMANN et THIELE, *Ann.*, 1926, 449, 63.
- (13) BRADY et DUNN, *J. Chem. Soc. London*, 1924, 125, 2207.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

**N° 9. Etude aux rayons X de la nitration du coton  
par l'acide nitrique en vapeurs;  
G. CHAMPETIER et M. FOËX**

(1.12.1940.)

Comparaison des diagrammes de diffraction de rayons X de nitro-cotons à différents taux d'azote obtenus par nitration de la cellulose par les vapeurs sèches d'acide nitrique et par les mélanges sulfonitriques. Les nitrocotons obtenus à l'aide des vapeurs d'acide nitrique à 100 0/0 apparaissent comme des mélanges de cellulose inaltérée et de nitrocellulose à fort taux d'azote voisin de celui de la trinitrocellulose, la réaction progressant de l'extérieur des cristallites vers leur intérieur, alors qu'avec les mélanges sulfonitriques les produits à divers taux d'azote sont homogènes. Pour les nitrocotons à 13.87 0/0 d'azote, l'écartement des chaînes cellulosiques dans leur plan est légèrement plus faible dans le cas de la nitration par les vapeurs d'acide nitrique que dans celui de la nitration par les mélanges sulfonitriques. La nitration du coton par les vapeurs d'acide nitrique présente comme les autres nitrations de la cellulose les caractères des réactions topochimiques.

*Les nitrations par les mélanges sulfonitriques*

Le procédé de nitration de la cellulose le plus courant utilise les mélanges sulfonitriques. Cette préparation a fait l'objet de nombreuses publications dont un certain nombre se rapportent à l'étude par la diffraction des rayons X des nitrocelluloses obtenues (1). L'un des plus importants travaux sur ce sujet est



celui de M. Mathieu sur la structure des nitroramies et des nitrocotons (2).

F. Trombe (3) a décrit une méthode de nitration des celluloses utilisant directement les vapeurs d'acide nitrique. Ayant eu l'occasion d'employer cette dernière technique, nous avons été amenés, entre autres déterminations, à effectuer les clichés de diffraction de rayons X des nitrocotons obtenus pour préciser, en particulier, le degré d'homogénéité des produits préparés.

Rappelons les résultats obtenus par M. Mathieu sur la nitration de la ramie par les mélanges sulfonitriques. La réaction est du type des réactions topochimiques. La structure fibreuse est conservée. Les réactions se font au sein même des cristallites sans modifier profondément leur structure : seuls quelques éléments de structure subissent des variations.

Les groupes  $\text{NO}_2$  se logent dans le plan des anneaux de glucose, en provoquant leur écartement. Les clichés de diffraction de rayons X des produits nitrés à divers taux d'azote forment une suite continue. Certaines taches de diffraction conservent des positions invariables : ce sont celles qui correspondent à des éléments de structure inchangés, tels que la distance des plans dessinés par les anneaux de glucose, ou encore la pseudopériode de fibre égale à la dimension d'un anneau de glucose. D'autres taches subissent des déplacements réguliers à mesure que le taux d'azote s'accroît. Ce dernier fait est particulièrement caractéristique pour les taches équatoriales désignées par  $A_1$ , lesquelles se relient à l'écartement, dans leur plan, des chaînes cellulosiques ; la distance réticulaire correspondante  $d_1$  varie linéairement avec le taux d'azote des produits étudiés.

En outre, la netteté des clichés apparaît de plus en plus grande lorsque le taux de nitration s'élève ; la trinitrocellulose correspond tout à fait à une structure cristalline régulière.

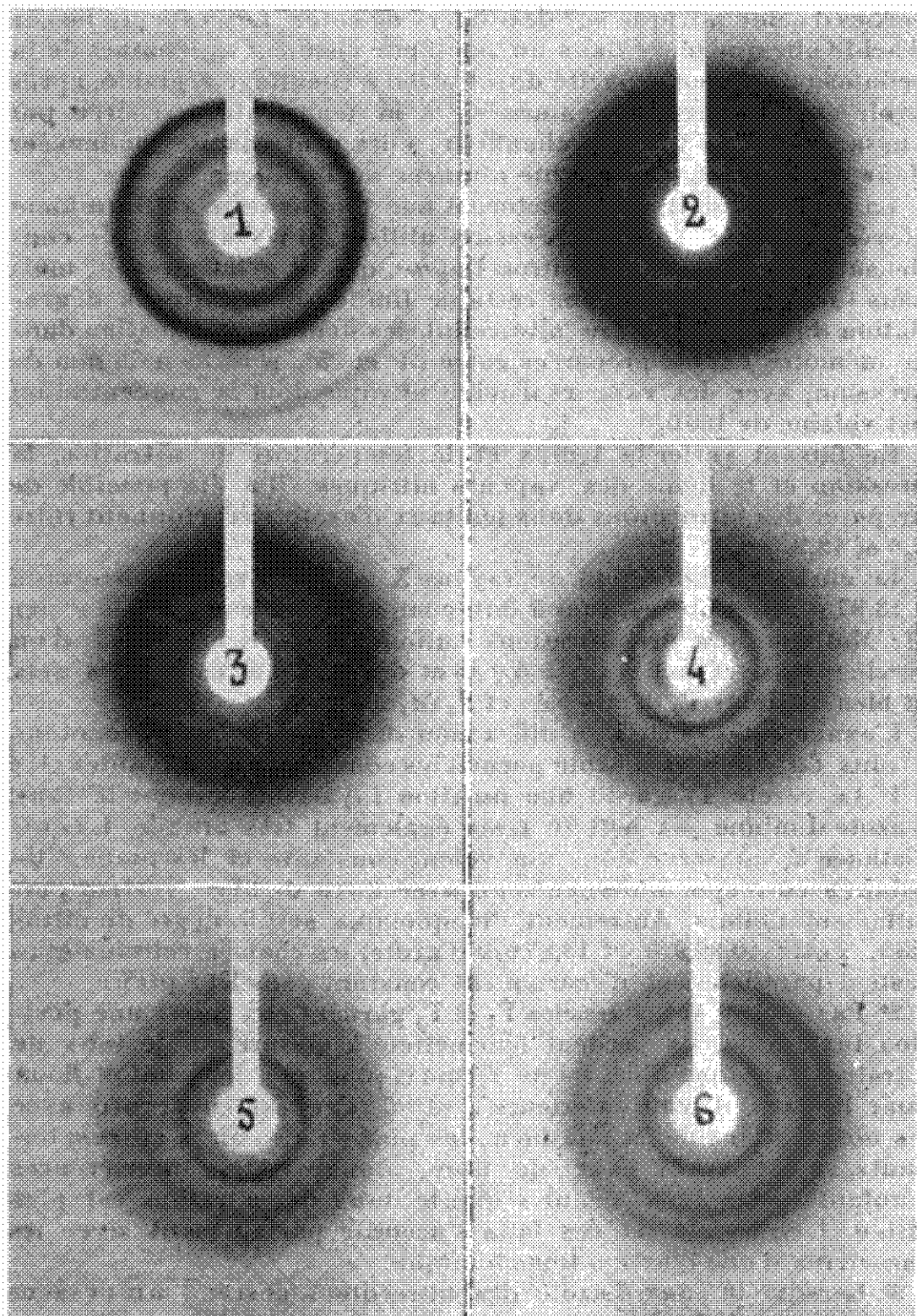
En comparant les résultats obtenus avec la nitroramie à ceux que donnent les nitrocotons préparés par les mélanges sulfonitriques, M. Mathieu retrouve les mêmes conclusions générales.

Les clichés de diffraction de rayons X des nitrocotons sont du type des clichés de Debye-Scherrer de poudres cristallines. Les nitrocotons dont le taux d'azote est compris entre 11,35 et 13,9 0/0 ont tous en commun un cercle net, noté  $\Gamma_1$ , correspondant à un intervalle réticulaire qui s'accroît régulièrement de 6,9 à 7,3 Å lorsque le taux de nitration s'élève dans les limites indiquées ci-dessus.

Le nitrocoton à 13,9 0/0 d'azote (voisin de la trinitrocellulose : 14,44 0/0 d'azote) présente, en outre, deux cercles nets intenses notés  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  correspondant respectivement aux distances réticulaires 4,5 et 3,5 Å. Pour les nitrocotons de taux d'azote inférieurs, ces deux cercles apparaissent d'autant moins nets que le taux d'azote est plus faible. Ils ne correspondent plus qu'à deux plages concentriques uniformes lorsque le taux d'azote descend au-dessous de 12,10 0/0.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec ceux obtenus pour les nitroramies ; certains éléments de structure restent bien définis,

alors que d'autres se modifient profondément au cours de la nitration. On retrouve ainsi les caractères de la réaction topochemique mis en évidence avec les nitroramies.



Cu K<sub>α</sub>

1. Coton Linters.

3. Nitrocellulose 13,02 % N.

5. Nitrocellulose 13,80 % N.

2. Nitrocellulose 12,20 % N.

4. Nitrocellulose 12,93 % N.

6. Nitrocellulose 13,87 % N.

*Les nitrations par les vapeurs d'acide nitrique.*

En principe, la méthode consiste à faire passer des vapeurs sèches d'acide nitrique sur des linters de coton. Les vapeurs issues d'acide nitrique placé dans un bouilleur viennent au contact de la cellulose dans une capacité de nitration à chauffage réglable, après avoir été au préalable amenées à la température désirée par passage dans un tube surchauffeur; elles sont ensuite condensées dans un réfrigérant, et l'acide retourne au bouilleur.

La nitration doit être effectuée à une température suffisamment élevée pour que, sous la pression utilisée, il n'y ait pas de condensation liquide sur la nitrocellulose, qui se gélifierait, mais sans toutefois dépasser une certaine limite afin d'éviter la dégradation du nitrocoton. Les nitrocelluloses dont il est question dans ce mémoire ont été préparées entre 34° et 55°, sous 35 à 70 mm de pression, avec des vapeurs d'acide nitrique dont la concentration est voisine de 1000/0.

En faisant varier le temps et la température de nitration, la pression et le débit des vapeurs nitriques, il a été possible de préparer des nitrocotons dans les taux d'azote s'échelonnent entre 6,3 et 13,9 0/0.

Le cliché de diffraction de rayons X obtenu avec le nitrocoton à 13,87 0/0 d'azote est tout à fait comparable à ceux donnés par M. Mathieu lors des nitrations sulfonitriques. Il est formé d'un cercle intense et net  $\Gamma_1$  ( $d_1 = 6,9 \text{ \AA}$ ) et de deux autres cercles nets et bien distincts  $\Gamma_2$  ( $d_2 = 4,5 \text{ \AA}$ ) et  $\Gamma_3$  ( $d_3 = 3,5 \text{ \AA}$ ).

L'examen des clichés de diffraction de rayons X des nitrocotons à plus faibles taux d'azote permet les constatations suivantes (4) :

1° Le cercle  $\Gamma_1$  garde une position invariable lorsque le taux d'azote diminue, sa netteté reste également très grande. L'équidistance  $d_1$  conserve donc une valeur constante et les plans réticulaires correspondants, en zone avec l'axe de fibre, restent parfaitement définis. Autrement dit, quel que soit le degré de nitration, entre 10,89 0/0 et 13,87 0/0 d'azote, les chaînes cellulosiques restent parallèles et d'écartement constant dans leur plan.

2° Par contre, si les cercles  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_3$  gardent eux aussi une position invariable, ils perdent leur netteté à mesure que le taux de nitration est plus faible. Ils ne forment plus que deux halos flous pour les taux d'azote inférieurs à 13 0/0. Ceci est en accord avec les observations de M. Mathieu; les plans réticulaires correspondants, qui coupent l'axe de fibre, donnent des interférences d'autant moins bien définies que le taux de nitration est plus faible. L'ensemble de ces faits s'accorde parfaitement avec les caractères d'une réaction topochimique.

3° Lorsque le taux d'azote des nitrocotons descend au-dessous de 13 0/0, certaines interférences de la cellulose se dessinent avec une netteté et une intensité d'autant plus grandes que le degré de nitration est plus faible. Les produits faiblement nitrés (7,60 à 12,20 0/0 d'azote) apparaissent nettement comme des mélanges de cellulose inaltérée et de produits nitrés à taux d'azote élevé.

### Conclusions

Ces observations conduisent à envisager le mécanisme de la nitration par les vapeurs sèches d'acide nitrique d'une manière tout autre que celui de la nitration par les mélanges sulfonitriques. La différence fondamentale paraît résider dans l'hétérogénéité des produits moyennement nitrés préparés avec les vapeurs d'acide nitrique. Dans le cas de la nitration par les mélanges sulfonitriques, le taux d'azote désiré est obtenu en trempant le coton dans un mélange acide dont on a, au préalable, ajusté les concentrations relatives en acide nitrique, en acide sulfurique et en eau. Les produits obtenus sont homogènes, quel que soit leur taux d'azote, si l'on a opéré convenablement. Le réseau des nitrocelluloses présente les caractères de celui d'une solution solide.

Par contre, lors de la nitration par les vapeurs sèches d'acide nitrique les taux d'azote divers des nitrocelluloses sont réalisés en faisant varier, en particulier, le débit des vapeurs ou la durée de nitration. Le flux des vapeurs nitriques est maintenu toutefois assez rapide pour que l'eau résultant de la réaction d'estérification soit entraînée au fur et à mesure qu'elle se produit. La capacité de nitration est, en outre, surchauffée pour que les vapeurs restent sèches. Dans ces conditions la nitration donne immédiatement des produits fortement nitrés dont le taux d'azote est compris entre ceux de la dinitro et de la trinitrocellulose (\*). Toutefois la réaction doit se produire tout d'abord superficiellement, puis elle doit progresser à l'intérieur des fibres et des cristallites; ce n'est qu'en prolongeant la durée de nitration que l'on peut obtenir une masse homogène dont le taux d'azote, devenu uniforme, est toujours élevé (voisin de 13,9 0/0 d'azote avec l'acide nitrique à 100 0/0). L'hétérogénéité apparaît nettement au cours des nitrations de faible durée: les parties au voisinage du point d'arrivée des vapeurs d'acide nitrique sont plus nitrées que celles qui avoisinent le point de sortie des vapeurs de la capacité de nitration. Le taux d'azote s'uniformise en prolongeant la nitration. Ces caractères d'hétérogénéité sont au surplus mis en évidence par l'étude de la solubilité des nitrocotons obtenus et de la viscosité de leurs solutions dans l'acétone ou les mélanges éther-alcool.

Cette hétérogénéité s'accorde également avec la constance de l'équidistance  $d_1 = 6,9 \text{ \AA}$ , car le réseau ne présente plus les caractères d'une solution solide mais celui d'un mélange. L'interférence  $\Gamma_1$  perd seulement de son intensité lorsque le constituant correspondant du mélange (la nitrocellulose) diminue en quantité.

Quant au fait que cette équidistance  $d_1$  est légèrement plus faible, à taux d'azote égal, que pour les nitrocotons sulfonitrée (6,9 Å au lieu de 7,25 Å pour une nitrocellulose à 13,90/0 d'azote) cela tient sans aucun doute aux conditions mêmes de la nitration par les vapeurs d'acide nitrique. Il s'agit en effet, dans notre cas, d'une

(\*) L'interférence  $\Gamma_1$  correspond à l'écartement des plans réticulaires  $d_1 = 6,9 \text{ \AA}$  observé par M. Mathieu pour les dinitrocelluloses.

réaction d'estérification du type le plus par ne faisant intervenir que le corps à fonctions alcooliques — la cellulose —, l'acide nitrique, l'ester — la nitrocellulose — et l'eau, sans action d'un milieu solvant ou dispersant, alors que dans la nitration sulfonitrique peuvent intervenir à la fois l'action du milieu liquide où la cellulose est plongée et la formation de composés étrangers transitoires. Le plus fort écartement des chaînes cellulosiques peut alors tenir soit à l'action gonflante intramicellaire du milieu liquide, soit à la formation de composés intermédiaires, par exemple, d'esters sulfuriques. Il est à noter que nous avons retrouvé pour une nitrocellulose à 14,050/0 d'azote obtenue en milieu liquide par un mélange nitrophosphorique une distance réticulaire  $d_1 = 7,2 \text{ \AA}$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) J. DUCLAUX et G. CHAMPETIER, Cellulose. Traité de Chimie organique de V. Grignard, G. Dupont et R. Locquin, t. 8, pp. 796, 1205. Paris, Maasson et C<sup>e</sup>, 1938.
- (2) M. MATHIEU, Réaction topochimiques, nitration de la cellulose, gélification des nitrocelluloses, Paris, Hermann et C<sup>e</sup>, 1936.
- (3) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560. Mémorial des Poudres, 1938, 28, 308.
- (4) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *C. R.* 1940, 211, 468.

#### BIBLIOGRAPHIE

**Kuraes Lehrbuch der Physikalischen chemie**, Pr Karl JELLINEK. Fascicule II. Un ouvrage broché de 292 pages, in-8, édité chez Kluwer à Deventer (Pays-Bas), 1939. 7,50 florins.

Le présent volume constitue le 2<sup>e</sup> fascicule d'un précis de chimie physique, devant en avoir quatre et dont le premier est paru en 1938. Il comprend quatre parties consacrées, respectivement ; aux électrolytes ; à la règle des phases et à ses applications : systèmes à 1 et 2 constituants ; aux phénomènes de surface et à la cinétique chimique.

H. G.

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

---

SÉANCE DU 24 JANVIER 1941.*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Sont nommés membres de la Société :

MM. BALATRE et RIVIÈRE.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. PAJEAU (Roger), docteur ès sciences, 2, rue de la Tranchée, Poitiers (Vienne); présenté par MM. DELÉPINE et TABOURY.

M. LOZAC'H (Noël), ancien élève de l'Ecole Normale Supérieure, agrégé des sciences physiques, 45, rue d'Ulm, Paris (5°); présenté par MM. G. DUPONT et R. DULOU.

M. PAQUOT (Charles), agrégé-préparateur de chimie à l'Ecole Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris (5°); présenté par MM. G. DUPONT et R. DULOU,

LE PRÉSIDENT donne la parole à M. E. DARMOIS pour une conférence sur « *La contribution du deutérium à la chimie organique* ». Cet exposé, suivi avec grand intérêt par l'assistance et longuement applaudi, sera publié au *Bulletin*.

---

SÉANCE DU 14 FÉVRIER 1941.*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Sont nommés Membres de la Société :

MM. PAJEAU, LOZAC'H et PAQUOT.

Sont présentés pour être nommés membres de la Société.

INSTITUT DE CHIMIE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS, 11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°), présenté par MM. HACKSPILL et MARQUIS.

M. EVARD (Georges), Assistant à la Faculté des Sciences de Paris, 11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°), présenté par MM. HACKSPILL et CHAMPETIER.

M. DROUILLY (Eugène), ingénieur, 18, Rue de Courcelles, Paris, présenté par MM. G. DUPONT et G. CHAMPETIER.

M. THOMAS (Léon), licencié ès sciences, Professeur à l'Institut

Agricole de Bauvais, 78, Rue de Sèvres, Paris (7<sup>e</sup>), présenté par MM. J. OLMER et R. DELABY.

Le pli cacheté n° 829 a été déposé le 26 Janvier 1941 par M. ESCOURROU.

Le PRÉSIDENT annonce le décès de M. BÉHAL dans les termes suivants :

La Société Chimique de France vient d'être très cruellement frappée par la perte de son président d'honneur A. BÉHAL.

BÉHAL a été un des chimistes français qui ont le plus aidé à l'essor de notre Société. Pendant de nombreuses années, il en a assuré le Secrétariat Général avec un dévouement absolu. Ses titres le conduisirent ensuite à la Présidence, puis à la Présidence d'Honneur de notre Société.

Quant à son œuvre de chimiste, elle est de celles qui honorent le plus la chimie française. Je ne puis l'exposer ici que dans ses très grandes lignes ; un exposé détaillé sera fait par l'un des nôtres dans le *Bulletin*.

Dans notre seul *Bulletin de la Société Chimique*, l'œuvre de BÉHAL est représentée par plus de 130 mémoires. Elle porte sur des sujets très variés qui embrassent la presque totalité de la Chimie organique : sur les carbures acétyléniques ou alléniques, sur divers alcools, aldéhydes et cétones de la série grasse et de la série cyclique, sur des chlorures d'acide (d'acétyle et de malonyle), sur les magnésiens, sur les quinones, etc. Dans la chimie des composés azotés, BÉHAL a étudié la chloro-urée, et signalé ses usages en chimie organique. L'acide cyanurique a fait de sa part l'objet de travaux importants.

BÉHAL a d'autre part abordé l'étude de la difficile série terpénique. Diverses notes de lui sont relatives aux dérivés campholéniques, aux terpinéols et à leurs hydrures, etc.

Enfin, BÉHAL n'a pas oublié qu'il était professeur à la Faculté de pharmacie de Paris et de nombreuses notes de lui sur l'autipyrine, la cocaïne, sur les créosotes de goudrons de bois et les divers phénols qui les constituent, montrent qu'il ne manquait pas de s'intéresser à la Chimie des produits ayant des usages pharmaceutiques.

L'influence de BÉHAL comme professeur débordait largement du cadre de la Faculté de Pharmacie. Ma génération a appris la chimie organique dans les traités de BÉHAL qui étaient alors les seuls ouvrages de chimie organique en langue française : son premier traité date de 1896. En 1909, il publiait, en collaboration avec VALEUR, un gros traité en 2 volumes qui est resté longtemps le bréviaire du chimiste organicien français.

On est étonné de l'ampleur de l'œuvre de notre regretté président d'Honneur. La Société Chimique n'a malheureusement pu se faire représenter comme elle l'aurait désiré aux obsèques qui ont eu lieu hors de Paris à un moment où les intempéries rendaient toutes communications impossibles. Mais elle a pu faire suivre sa dépouille

d'un hommage et a transmis à sa veuve l'expression de sa très douloureuse sympathie.

La section Lilloise de la Société Chimique fait connaître la mort au Champ d'honneur de Jean HERMAN, professeur de chimie minérale appliquée à l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles de l'Université Catholique, lieutenant au 421<sup>e</sup> Régiment de Pionniers, tué à la tête de sa section à Landrecies, le 17 mai 1940.

Membre de notre Société depuis 1937, Docteur ès Sciences physiques depuis février 1938, il s'était spécialisé dans l'étude des complexes organo-métalliques. Au cours des recherches sur leur autoxydation, il avait mis au point un appareillage permettant d'effectuer et de suivre les réactions en milieu hétérogène; puis il s'était attaqué à l'étude de l'oxydation des suspensions d'hydroxyde manganéux en présence de potasse en excès. Il étudia ensuite parallèlement l'oxydation des hydroxydes ferreux et cobalteux, et finalement les complexes du fer, du manganèse et du cobalt soit avec l'acide tartrique, soit avec le mannitol.

Ses travaux sur les complexes d'autres dérivés polyalcooliques ont été brutalement interrompus par la guerre. Il laisse dans la peine, outre ses amis, une jeune femme et trois orphelins à qui la Société présente ses sentiments de sympathie attristée.

La section de Lille a encore été éprouvée par le décès de notre collègue Jean ROLLAND, né en 1901 à Nogent-sur-Marne, mort à Angers le 1<sup>er</sup> octobre 1939 à la suite d'une douloureuse maladie qui l'avait obligé à quitter le Nord plusieurs mois auparavant.

Il avait obtenu le grade de docteur ès-sciences en 1928, par la publication d'une « Contribution à l'étude des éthers chloro-benzoylacétiques et leurs dérivés ». Aussitôt après il se spécialisa dans la teinture, technique à laquelle se rattacha toute sa carrière professorale : d'abord chef de travaux au Conservatoire National des Arts et Métiers et professeur à la Chambre syndicale parisienne de teinture, il vint se fixer à Lille en 1932 : l'Institut Industriel du Nord de la France et l'Ecole Nationale supérieure des Industries textiles de Roubaix lui confièrent l'enseignement de la chimie tinctoriale.

Simultanément, il se consacra à divers travaux industriels et à des études de laboratoire se rapportant pour la plupart à la teinture sur acétate de cellulose. Dans ce domaine il publia de nombreux articles dans la revue « Teintex », la « Revue de Chimie Industrielle », la « Revue des Matières Colorantes », et présenta divers rapports très documentés à des Congrès de Chimistes de l'Industrie textile ou de Chimie industrielle. Sa haute compétence sur tout ce qui touche la teinture lui valut de rechercher son concours par de nombreux industriels du centre textile du Nord.

Tous les membres de la section de Lille conserveront de lui le souvenir d'un collègue aussi modeste qu'érudit, se donnant tout entier à sa tâche, et d'un commerce infiniment agréable. La Société compatit à la tristesse de M<sup>me</sup> Jean Rolland et à celle de ses deux jeunes enfants.



I. *Sur la diffusion du Molybdène dans la terre arable ;*  
par M. Didier BERTRAND.

La méthode de dosage du Mo que j'ai déjà décrite dans ce *Bulletin* (1939, 6, 1676) est applicable à la terre. Dans 20 échantillons d'origine et de nature très variés, il a été ainsi trouvé de 4,3 à 69 mg. de Mo par kg. sec, alors que les quelques dosages publiés antérieurement par d'autres auteurs n'indiquaient que des quantités de 0,001 mg. à 5 mg. de Mo par kg. sec. Cette différence peut s'expliquer par une attaque insuffisante des silicates.

Le Mo a aussi été décelé dans l'eau de mer de l'Atlantique et dans une vase de la Manche.

II. *Microrecherche du Gallium ;* par M. Didier BERTRAND.

Le principe de la recherche du Ga, élaborée par Lecoq de Boisbandran reste valable pour des quantités de l'ordre du gamma. La solution contenant ce métal est amenée à  $p^H$  compris entre 4,2 et 3 ; après addition d'un sel arsénieux, on précipite par l'hydrogène sulfuré. Après un repos de quelques heures, le filtrat est additionné d'arsénites et précipité une seconde fois. On oxyde les sulfures par l'acide nitrique concentré et l'on extrait le Gallium au moyen d'acide chlorhydrique normal. L'identification se fait spectrographiquement avec la méthode de l'arc entre charbons.

La limite, absolue, inférieure du Ga décelable est de l'ordre de 0,6-1  $\gamma$ .

Ce métal a été ainsi trouvé dans diverses terres arables, dans un béryl brésilien, dans des fraises, dans du tabac, dans des huîtres et dans de l'urine humaine.

*Sur la réduction des arsénates par l'anhydride sulfureux*  
*en vue de leur dosage ;* par M. Raoul Gros.

(Communication présentée par M. BOUGAULT).

M. R. Gros a étudié avec beaucoup de précision les conditions à remplir pour effectuer aussi rapidement et simplement que possible, par l'emploi de l'acide sulfureux, la réduction complète de l'acide arsénique, en vue de son dosage par titrage à l'iode de l'acide arsénieux formé.

Il a plus particulièrement porté son attention sur les conditions de temps, de température, de concentration en gaz sulfureux, de concentration en acide sulfurique libre (le gaz sulfureux étant obtenu par action de cet acide sur la solution de bisulfite de sodium commercial).

En conclusion de ces recherches, M. R. Gros donne un mode opératoire détaillé, simple, précis, d'exécution rapide, applicable, dans de larges limites de concentration en acide arsénique. Ce procédé a, sur l'excellente technique de M. P. Flenry (réduction par l'acide iodhydrique) qu'il égale en précision, l'avantage de n'utiliser que des réactifs très bon marché.

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

### N° 10. — Contribution à l'étude des esters formylacétiques ; par M. COGAN.

(20.5.1940.)

Ces recherches apportent une contribution nouvelle au travail d'ensemble de M. Gault et de ses collaborateurs sur les réactions d'alcolisation et de cétoisation entre composés carbonylés. Leur but initial était l'étude de la condensation de l'*ester formylacétique* avec les aldéhydes acycliques et en particulier formaldéhyde et acétaldéhyde, en vue d'obtenir soit des esters d'acides aldéhydes-alcools dans lesquels les trois fonctions seraient en position  $\beta$  l'une par rapport à l'autre, soit leurs produits de condensation bimoléculaires par élimination d'eau.

L'instabilité de l'ester formylacétique est telle qu'il ne peut être libéré de son dérivé sodé sans se condenser spontanément sur lui-même avec formation, entre autres, d'ester formylglutaconique et que, par conséquent, il n'a pu être isolé jusqu'à ce jour. Nous avons ainsi été amené à chercher à le condenser avec les aldéhydes dans le milieu même où il se forme. Avec le *formaldéhyde*, nous avons obtenu des mélanges complexes de produits de condensation instables et dont nous n'avons pu établir la constitution. Avec l'*acétaldéhyde*, nous avons, au contraire, pu isoler l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique, produit de fixation de l'acétaldéhyde sur l'ester formylglutaconique.

En résumé, il ne paraît pas possible d'obtenir des produits d'addition directe des aldéhydes à l'ester formylacétique dont la vitesse de condensation sur lui-même est, en effet, supérieure à sa vitesse de condensation avec les aldéhydes.

Nous nous sommes proposé, dans le présent travail, d'étudier la condensation des esters  $\beta$ -aldéhydiques avec les aldéhydes acycliques et nous avons ainsi été amené à diriger nos premières recherches sur le premier terme de la série : l'ester formylacétique.

W. Wislicenus (1) et, après lui, Pechmann (2) et Bindemann (3) préparent le dérivé sodé de cet ester en condensant le formiate et l'acétate d'éthyle en présence de sodium.

Plus tard, J. Decombe (4) effectue la condensation en présence d'éthylate de sodium.

Les trois premiers auteurs précités, cherchant à libérer l'ester formylacétique de son dérivé sodé par action des acides, soulignent

(1) W. WISLICENUS, *Ber.*, t. 20, p. 2931.

(2) PECHMANN, *Ber.*, t. 25, p. 1047.

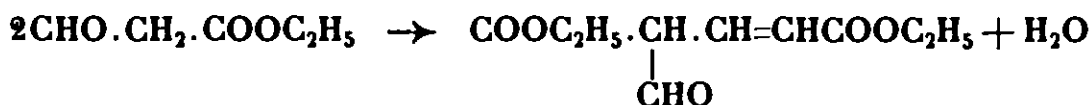
(3) BINDEMANN, *Lieb. A.*, t. 318, p. 27.

(4) J. DECOMBE, *Ann. de Chimie*, X<sup>e</sup> Série, 1932, 18, 87.

l'impossibilité d'obtenir ainsi l'ester formylacétique libre, qui en fait, n'a pu être isolé jusqu'à présent.

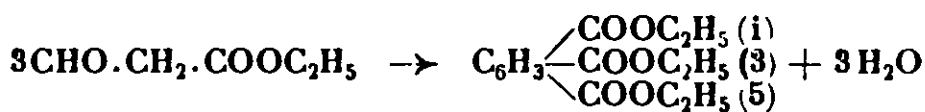
L'ester formylacétique est en effet d'une extrême instabilité : il se condense très rapidement sur lui-même de telle sorte que dans les conditions où il pourrait prendre naissance, on recueille l'un ou l'autre des produits suivants ou leur mélange.

1. — Ester formylglutaconique par action des acides dilués, à froid, sur le formylacétate d'éthyle sodé :



L'ester formylglutaconique est plus stable que l'ester formylacétique mais se condense sur lui-même plus ou moins rapidement, suivant son degré de pureté, en ester diformylglutaconique.

2. — Ester trimésique, par action des acides dilués à chaud :



3. — Ester cumilique sous l'action de l'acide sulfurique concentré (5).

De ce fait, les réactions de condensation de l'ester formylacétique ont été peu étudiées : elles ont porté le plus souvent sur son dérivé sodé dont l'ester formylacétique peut être libéré, par les acides, en présence du ou des corps avec lesquels il doit réagir.

Dans quelques cas où la vitesse de réaction de l'ester formylacétique avec le corps mis en présence est plus grande que la vitesse de condensation de l'ester sur lui-même, les auteurs ont enregistré des résultats positifs et ont pu, entre autres, préparer l'oxime (6) et la semicarbazone (7) ainsi que l'ester diéthoxypropionique (8), etc.

Quant à la condensation de l'ester formylacétique avec les aldéhydes elle n'a pas été, à notre connaissance, étudiée jusqu'à présent.

L'intérêt des condensations des esters  $\beta$ -aldéhydiques  $\alpha$ -mono-substitués n'est pas moins grand que celui des condensations de l'ester formylacétique lui-même. L'étude en est évidemment plus aisée, les esters  $\alpha$ -substitués étant des corps parfaitement stables.

C'est ainsi que l'ester phénylformylacétique (qui est un ester formylacétique  $\alpha$ -substitué) se prépare avec de bons rendements, suivant Wislicenus (9), par condensation des esters formique et

(5) PRECHMANN, *Lieb. A.*, t. 216, p. 284.

(6) MICHAEL, *Ber.*, t. 38, t. 2096.

(7) WISLICENUS, *Lieb. A.*, t. 356, p. 45.

(8) *J. Pharm. Soc. Japan*, n° 545, 1927, 85-86.

(9) WISLICENUS, *Ber.*, t. 20, p. 2930 et *Lieb. A.*, t. 291, p. 147.

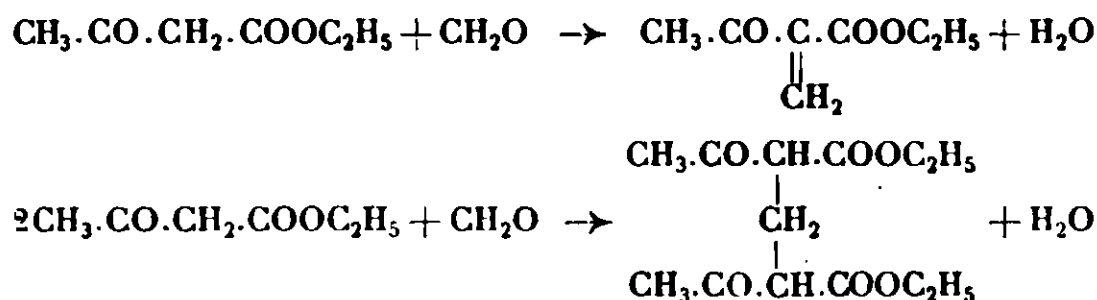
phénylacétique en présence de sodium. Cet ester a été engagé dans bien des réactions, mais nous n'avons trouvé dans la littérature aucune étude sur sa condensation avec les aldéhydes. Nous exposons, dans un mémoire séparé les principaux résultats que nous avons obtenus, en collaboration avec H. Gault, en le condensant avec le formaldéhyde.

Ce n'est que dans une famille voisine, celle des esters  $\beta$ -cétoniques, qu'on trouve un grand nombre de travaux sur les condensations avec les aldéhydes.

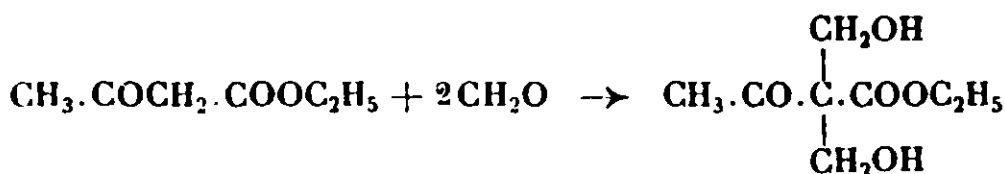
La condensation des esters  $\beta$ -aldéhydiques avec les aldéhydes est d'une proche parenté avec celle des esters  $\beta$ -cétoniques. Nous avons suivi des méthodes analogues et obtenu, dans certains cas tout au moins, des résultats analogues.

Nous rappelons les principaux travaux de quelques auteurs sur la condensation du premier terme de la série : l'ester acétylacétique avec les aldéhydes et particulièrement avec l'aldéhyde formique.

Knœvenagel (10), Wülfig (11) obtiennent des produits de condensation avec élimination d'eau :



Les premiers en date, H. Gault et J. Burkhard (12) pour l'aldéhyde formique et H. Gault et T. Wendling (13) pour l'acétaldéhyde, préparent les produits d'addition simple, sans élimination d'eau.



On aurait pu prévoir, en transposant leur conclusions, que la condensation, avec les aldéhydes, de l'ester formylacétique et des esters formylacétiques  $\alpha$ -monosubstitués serait susceptible d'engendrer soit des esters d'acides aldéhydes-alcools dans lesquels les trois fonctions seraient en position l'une par rapport à l'autre, soit leurs produits de condensation bimoléculaires par élimination d'eau.

Il n'est pas exclu que les divers aldéhydes-alcools  $\beta$  peuvent aussi répondre à la constitution de  $\beta$ -époxyanols (Backès) (14) :

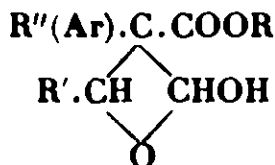
(10) KNÖVENAGEL, *Lieb. A.*, t. 281, p. 94.

(11) WÜLFING, D. R. P. 80216, *Frdl.* t. 4, p. 1315.

(12) H. GAULT et J. BURKHARD, *Bull.* (5), 1937, 5, 385.

(13) H. GAULT et T. WENDLING *Bull.* (5), 1936, 3, 53 et 369.

(14) BACKÈS, *C. R.*, 1935, 200, 1669.



En cherchant à préparer des esters phénylformylacétiques à divers radicaux esters, nous avons noté un échange de radicaux entre les esters formiques et phénylacétiques employés, sous l'influence de l'éthylate de sodium.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que les travaux de Lapworth et Hann (15) et de Cohen et Briggs (16), qui presque en même temps et dans un but de recherches optiques, ont condensé le formiate d'éthyle avec le phénylacétate de menthyle en présence de sodium. Ils obtiennent un échange de radicaux entre les deux esters avec formation de phénylformylacétate d'éthyle et de phénylformylacétate de menthyle.

Nous n'avons pas trouvé de mention bibliographique sur une réaction analogue en présence d'éthylate de sodium.

### I. SUR L'ESTER FORMYLACÉTIQUE.

Il nous a paru intéressant de reprendre les recherches effectuées sur l'ester formylacétique par les différents auteurs dont nous venons de citer les travaux, dans le but sinon d'isoler l'ester formylacétique, du moins d'en préparer des mélanges à teneur suffisamment élevée qui puissent être utilisés directement comme matières premières.

La méthode classique de préparation de l'ester formylacétique consiste à condenser les esters formique et acétique en présence, soit de sodium, soit d'éthylate de sodium.

Or l'acétate d'éthyle se condense sur lui-même, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, avec formation d'ester acétylacétique :



Le formiate d'éthyle, d'autre part, se décompose, plus ou moins rapidement, sous l'action du sodium ou de l'éthylate de sodium en donnant comme terme final de la réaction, du formiate de sodium.

La condensation des esters formique et acétique fournit donc un mélange d'au moins trois corps.

Si la présence du formiate de sodium dans la matière première n'entraîne pas de difficultés pour la séparation des produits de transformation ultérieure de l'ester formylacétique, il n'en est pas de même de l'ester acétylacétique. Sa présence dans le mélange doit être évitée, ou tout au moins réduite à une proportion aussi

(15) LAPWORTH et HANN, *Proceedings of the Chemical Soc.*, 1902, n° 253 p. 144.

(16) COHEN et BRIGGS, *ibid*, 1902, n° 254, p. 172.

faible que possible. L'ester acétylacétique subit, en effet, les mêmes transformations chimiques que l'ester formylacétique sous l'influence des réactifs auxquels le mélange peut être soumis par la suite. Le mélange ainsi obtenu est impossible à séparer autrement qu'à l'état de dérivés d'où on ne peut plus régénérer sans décomposition le produit de départ.

Nous avons donc cherché à définir les conditions expérimentales dans lesquelles la condensation ester formique-ester acétique engendre un produit brut de réaction, à faible teneur en éther acétylacétique sodé.

Nous rappelons que Wislicenus effectue la condensation en faisant agir, à basse température, le sodium en poudre sur un mélange d'ester formique et acétique.

Une condensation effectuée en suivant ces indications nous a fourni un produit qui, analysé par une méthode que nous exposons ultérieurement, répondait à la composition suivante :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Ester formylacétique sodé..... | 50 0/0 |
| — acétylacétique sodé.....     | 30 0/0 |
| Formiate de sodium.....        | 20 0/0 |

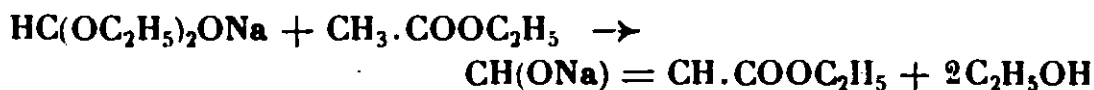
Il est impossible d'enrichir la matière première en ester formylacétique par purification physique, les traitements à l'alcool absolu dans lequel l'ester formylacétique sodé est insoluble, étant très laborieux et détruisant une grande partie du dérivé sodé. Les résultats obtenus sont très médiocres.

Il y a intérêt à substituer au sodium l'éthylate de sodium dont l'action destructive sur l'ester formique est moins rapide.

Les condensations en présence d'éthylate de sodium en milieu alcoolique ayant donné de très mauvais rendements en ester formylacétique sodé, il importe d'éviter tout excès d'alcool au cours de la préparation de l'éthylate de sodium.

Au cours de nos essais relatifs à l'action de l'éthylate de sodium, exempt d'alcool, en milieu étheré anhydre, sur le formiate d'éthyle, nous avons observé la formation lente, à côté du formiate de sodium, d'un précipité volumineux qui ne peut être séparé du milieu de la réaction sans décomposition avec formation, soit de formiate de sodium, soit d'éthylate de sodium. En ajoutant de l'acétate d'éthyle à la suspension étherée de ce précipité, on obtient un mélange renfermant toujours une proportion importante d'ester formylacétique sodé.

Nous sommes de ce fait amené à admettre que ce solide est de l'orthoformiate d'éthyle sodé  $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{ONa}$ , sans avoir d'ailleurs pu faire aucune détermination analytique en raison même de l'instabilité du produit :



C'est à cause de son instabilité et de sa faible vitesse de formation, inférieure à la vitesse de condensation de l'ester acétique sur

lui-même, que nous avons toujours constaté la formation d'ester acétylacétique sodé à côté d'ester formylacétique sodé. Il ne faut pas songer à rendre plus complète la formation de l'orthoforme en augmentant la proportion de l'ester formique par rapport à l'éthylate de sodium ; en fait, on bâte la décomposition de ce dernier avec formation de formiate de sodium.

Nous exposons ci-après celles de nos recherches qui nous ont donné les meilleurs résultats pour la condensation des esters formique et acétique. Nous spécifions tout d'abord qu'il est essentiel de ne mettre en œuvre que des matières premières aussi pures que possible. En particulier, il est indispensable d'éviter toute trace d'eau.

L'ester acétique employé est le produit pur du commerce, redistillé sur du chlorure de calcium fondu. L'ester formique est préparé par estérification directe de l'acide formique.

### *Ester formylacétique sodé.*

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool au sein de l'éther absolu, en opérant, par exemple, sur les quantités suivantes :

|                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| Sodium.....        | 11,5 g. (1/2 at.)   |
| Alcool absolu..... | 23 g. (1/2 mol.)    |
| Ether absolu.....  | 200 cm <sup>3</sup> |

On commence par pulvériser le sodium en présence de toluène suivant la technique connue. Le sodium est alors lavé par décantation, à l'éther absolu, et l'on ajoute finalement l'alcool, par petites portions.

L'éthylate de sodium formé, on refroidit à  $-17^{\circ}$  par un mélange réfrigérant de glace et de sel et on introduit par petites portions en agitant à la main :

Ester formique refroidi à  $-15^{\circ}$  .... 44 g. (1/2 mol. + 20 0/0)

La durée de l'addition est de 1/2 h. On abandonne ensuite 3 h. à  $-15^{\circ}$  et on observe la formation lente d'un précipité qui occupe tout le volume de l'éther.

On ajoute enfin par petites portions, en agitant énergiquement après chaque addition :

Ester acétique refroidi à  $-15^{\circ}$  .... 44 g. (1/2 mol.)

et on abandonne 3 h. à  $-15^{\circ}$  et 12 h. à la température ordinaire. A ce moment, on essore rapidement à l'abri de l'humidité le solide précipité, on lave deux fois à l'éther anhydre et sèche dans le vide sulfurique. On recueille 55 gr. d'une poudre blanche très avide d'eau. L'ester formylacétique brut ainsi obtenu renferme.

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Ester formylacétique sodé..... | 63 0/0 |
| — acétylacétique sodé.....     | 23 0/0 |
| Formiate de sodium.....        | 12 0/0 |

*Décomposition de l'ester formylacétique sodé  
par les acides.*

Nous avons cherché à libérer l'ester formylacétique à partir de son dérivé sodé par les acides à basse température, en présence d'éther. Nous avons employé, à différentes concentrations, les acides acétique, sulfurique et chlorhydrique.

On observe dans tous les cas la formation de l'ester formylacétique par la coloration rouge cerise qu'il donne avec le perchlorure de fer. Cette formation est passagère car l'ester formylacétique se transforme rapidement en ester formylglutaconique qui donne avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet. De sorte que le produit recueilli finalement est l'ester formylglutaconique (voir *Partie bibliographique*).

Cette transformation est plus rapide en présence qu'en l'absence de perchlorure de fer et sa durée n'est jamais supérieure à 5-6 minutes. En prolongeant l'action des acides et en travaillant à température plus élevée, on obtient l'ester trimésique fondant à 133°.

La condensation de l'ester formylacétique sur lui-même avec formation d'ester formylglutaconique a lieu aussi lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique sec dans l'ester formylacétique sodé recouvert d'éther anhydre.

Quelles que soient les conditions dans lesquelles nous nous soyons placé et malgré que nous ayons multiplié les essais, nous n'avons pu réussir en aucun cas à isoler l'ester formylacétique. Nous sommes néanmoins parvenu à en préparer une solution benzénique stable pendant 2 h. Ce fait intéressant n'a pas été signalé jusqu'à présent et nous croyons utile de décrire la technique à laquelle nous nous sommes arrêté.

On prépare une suspension refroidie à + 8° de :

|                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| Ester formylacétique sodé..... | 10 g.              |
| Benzène.....                   | 20 cm <sup>3</sup> |

On ajoute 40 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 25 0/0 refroidi à + 5°. On agite en maintenant une température comprise entre 8° et 10° et on décante rapidement. On extrait une deuxième fois la couche aqueuse de 10 cm<sup>3</sup> de benzène, et on lave rapidement les solutions benzéniques réunies à l'eau. On sèche finalement sur sulfate de magnésium.

On suit la transformation de l'ester formylacétique au perchlorure de fer. La coloration obtenue sur une prise prélevée sur la solution benzénique au bout de 2 h. est encore rouge. A partir de ce moment, la coloration vire du rouge au bleu et au bout de 1/2 h., on n'observe que la coloration bleu violet caractéristique de l'ester formylglutaconique.

Nous avons cherché à isoler l'ester formylacétique par évaporation rapide à la température ordinaire, dans le vide, de la solution benzénique fraîchement obtenue. On obtient uniquement des cristaux d'ester formylglutaconique. Par ailleurs, comme nous l'avons déjà indiqué, ce dernier est lui-même instable. Des cristaux d'ester



formylglutaconique pur (F. 55°) se sont transformés totalement en ester diformylglutaconique (colorant en rouge le perchlorure de fer) en tube scellé à l'abri de l'humidité en 48 h. L'ester formylglutaconique moins pur se condense en ester diformylglutaconique en moins de 24 heures.

*Dosage de l'ester formylacétique sodé brut.*

En considérant le produit obtenu par la condensation des esters formique et acétique, en présence de sodium ou d'éthylate de sodium, comme un mélange de formiate de sodium et d'esters formylacétique et acétylacétique sodés, on peut imaginer une méthode analytique permettant de déterminer approximativement la proportion de ces 3 sels dans le mélange.

On effectue deux titrages acides successifs en présence de phénolphthaléine et d'héliantine : par différence, on calcule la proportion du formiate de sodium.

On attaque une nouvelle prise par un acide (p. ex.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ), extrait à l'éther et évapore l'éther ; le résidu pesé est un mélange d'ester acétylacétique et d'ester formylacétique (sous forme d'ester formylglutaconique) ; on distille ce résidu dans le vide en arrêtant la distillation dès que tout l'ester acétylacétique a passé. On en déduit la proportion d'ester acétylacétique et, par différence avec le poids des deux esters, celle de l'ester formylacétique.

Cette méthode, malgré son imprécision, donne tout au moins des indications approximatives sur la composition du mélange. En vérité, les indications qu'elle fournit sont trop fortes pour ce qui concerne la proportion d'ester formylacétique dans le mélange.

Nous avons indiqué dans ce chapitre la composition moyenne en suivant, pour la condensation, la technique de Wislicenus et celle obtenue en suivant notre mode opératoire, opération qui nous conduit à un mélange plus riche en ester formylacétique sodé que celui obtenu suivant Wislicenus.

II. CONDENSATION DE L'ESTER FORMYLACÉTIQUE  
AVEC LE FORMALDÉHYDE.

Nous rappelons la parenté des esters  $\beta$ -cétoniques et de l'ester formylacétique. De là le grand intérêt que nous avons attaché à l'étude des condensations de cet ester avec les aldéhydes et particulièrement avec l'aldéhyde formique : nous pouvions, en particulier, escompter la formation, par addition, d'une série de dérivés méthylolés de l'ester formylacétique. L'ester formylacétique n'étant pas stable, nous avons utilisé comme matière première son dérivé sodé d'où on libère l'ester par les acides en présence de formaldéhyde, en employant comme agent de condensation, tantôt l'acétate de sodium, tantôt le carbonate de potassium. Cependant, il était à craindre que la vitesse de condensation de l'ester formylacétique sur lui-même ne fût plus grande que sa vitesse de condensation avec l'aldéhyde formique et ces craintes se sont révélées justifiées au cours de nos essais de condensation.

Au cours de l'étude expérimentale que nous exposons dans ce chapitre, nous n'avons pas pu établir la constitution des produits obtenus. Nous n'avons pu, en effet, en préparer les dérivés habituels et faute de temps nous n'avons pas entrepris leur étude en vue de l'obtention de dérivés purifiables.

En effet, la matière première contient de l'ester acétylacétique dont les produits de transformation accompagnent les produits de condensation de l'ester formylacétique. Les déterminations analytiques effectuées sur les mélanges ainsi obtenus n'ont évidemment qu'une signification relative.

Il est d'autre part impossible de séparer ces mélanges qui se présentent sous forme d'huiles visqueuses incristallisables et indistillables même sous vide poussé.

Nous exposons nos recherches en les groupant suivant la nature de l'agent de condensation employé et la proportion moléculaire de formol par rapport à l'ester formylacétique.

### *Condensations effectuées en présence d'acétate de sodium.*

#### *Condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec deux molécules de formaldéhyde.*

On libère l'ester formylacétique à l'aide d'acide acétique en quantité calculée, l'acétate de sodium formé servant d'agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

|                               |                                        |
|-------------------------------|----------------------------------------|
| Ester formylacétique sodé...  | 25 g. (1 mol.) (1)                     |
| Acide acétique pur.....       | 11 g. (1 mol.)                         |
| Formol à 35,7 0/0 en vol..... | 36,5 cm <sup>3</sup> (2 mol. + 20 0/0) |

On mélange l'aldéhyde formique et l'acide acétique et refroidit à  $-10^{\circ}$ . On ajoute, rapidement en 1-2 minutes, le dérivé sodé par portions de 10 g. en veillant à ce que la température ne dépasse pas  $0^{\circ}$ . On suit la réaction au perchlorure de fer, en maintenant toujours la température vers  $0^{\circ}$ . La coloration rouge qu'on observe au début s'affaiblit peu à peu et est à peine sensible au bout de 1 heure. On sature par le sulfate d'ammoniaque et extrait à deux reprises à l'éther. Les solutions étherées réunies sont lavées une fois avec une petite quantité d'une solution saturée de sulfate d'ammoniaque et séchées sur sulfate de magnésium. On évapore l'éther d'abord en chauffant, au bain d'eau à  $40^{\circ}$ , puis finalement dans le vide sulfurique.

Il reste un résidu, huile jaune très visqueuse ( $H_1$ ) qui ne colore que très faiblement le perchlorure de fer en rose pâle et qui dégage une odeur de formol. Par ailleurs, la présence de formol dans l'huile est confirmée par la formation rapide de méthylène-aniline avec l'acétate d'aniline.

(1) Les nombres entre parenthèses indiquent les proportions moléculaires.

L'huile soumise à la distillation dans le vide se décompose complètement avec départ de formol. On ne note pas de palier de température et le distillat cristallise partiellement. On sépare, par purification, de l'ester trimésique.

*Détermination analytique sur l'huile H<sub>1</sub>. — Dosage de C et H.* — s : 0,835 ; 0,807 ; 0,260 ; 0,255. CO<sub>2</sub> : 0,606 ; 0,567 ; 0,485 ; 0,480. H<sub>2</sub>O : 0,214 ; 0,196 ; 0,175 ; 0,167. — *Trouvé* C : 49,34 ; 50,4 ; 50,87 ; 51,2. H : 7,15 ; 7,09 ; 7,47 ; 7,27

On voit que le 0/0 de C va en augmentant d'un essai de combustion à l'autre, probablement en raison de pertes de formaldéhyde.

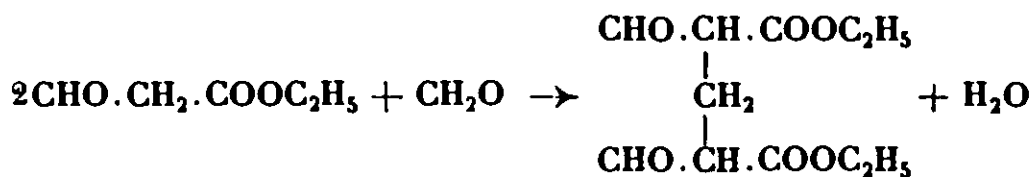
*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 1.074 ; CH<sub>3</sub>COOH : 30.632 ; Δ : 0.68. — *Trouvé* : M = 201.

Ces résultats ne nous permettent pas de fixer la constitution du produit. Celui-ci, comme nous l'avons vu, n'est pas pur et en plus perd du formol. Nous avons cherché à en préparer un dérivé en vue de sa purification, et c'est dans ce but que nous avons essayé l'action de la phénylhydrazine.

*Action de la phénylhydrazine.* — La phénylhydrazine, que ce soit en milieu alcoolique, étheré ou chloroformique, décompose l'huile H<sub>1</sub> avec formation d'un mélange mal défini. Le seul produit qu'on isole après purification est de la méthylène-phénylhydrazine C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NHN=CH<sub>2</sub>. La présence de ce dérivé du formol, dans le mélange, indique que la phénylhydrazine décompose le produit avec formation, entre autres produits, de CH<sub>2</sub>O.

*Condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec une demi-molécule de formaldéhyde.*

Nous avons vu que la condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec deux molécules de formol donne naissance à un produit perdant facilement CH<sub>2</sub>O. Dès lors, il était intéressant de condenser l'ester formylacétique avec un défaut de formol dans le but d'obtenir l'ester méthylène-bis-formylacétique.



On opère sur les quantités suivantes en suivant la technique décrite pour l'essai précédent.

|                                        |                               |
|----------------------------------------|-------------------------------|
| Ester formylacétique sodé . . . . .    | 35 g. (1 mol.)                |
| Acide acétique aqueux à 50 0/0 . . . . | 31 g. (1 mol.)                |
| Formol à 35 0/0 en vol. . . . .        | 13 cm <sup>3</sup> (1/2 mol.) |

On obtient finalement une huile visqueuse (H<sub>2</sub>) ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, n'ayant pas l'odeur du

formaldéhyde et donnant avec l'eau de brome, la réaction positive de la double liaison.

Les réactifs azotés de la fonction CHO (phénylhydrazine et son acétate, chlorhydrate de semi-carbazide) sont sans action.

*Essai de saponification de l'huile H<sub>2</sub> par la potasse.* — On agite à la température ordinaire, pendant quelques jours, un mélange de

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Huile H <sub>2</sub> .....     | 7 g. |
| Lessive de potasse à 20/0..... | 4 g. |

L'huile est presque entièrement entrée en solution. On filtre sur filtre mouillé à l'eau et acidifie le filtrat par HCl. Par évaporations répétées dans le vide, au bain d'eau à 40°, avec addition au résidu d'eau distillée, on élimine l'excès d'acide chlorhydrique. On remarque pendant les évaporations un départ de gaz carbonique.

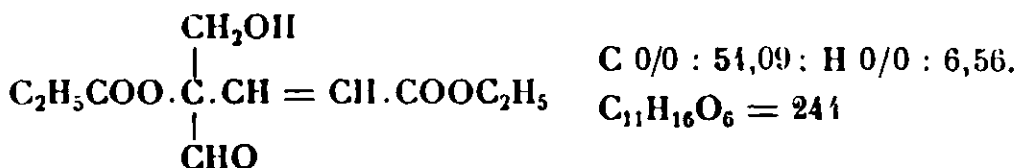
Il reste finalement un résidu brun qui est extrait avec une solution éthéro-alcoolique 1 à 1. La solution est évaporée dans le vide et le résidu est séché dans le vide à 50°. On obtient une poudre brune très hygroscopique se liquéfiant immédiatement à l'air. Le produit est acide au bicarbonate et fond mal aux environs de 130°.

Cet acide n'est manifestement pas assez pur pour qu'il puisse être soumis aux déterminations analytiques.

*Déterminations analytiques sur l'huile H<sub>2</sub>.* — Dosage de C et H. — s : 0,303 et 0,252; CO<sub>2</sub> : 0,591 et 0,495; H<sub>2</sub>O : 0,213 et 0,165. — Trouvé C : 53,2 et 53,5; H : 7,86 et 7,27.

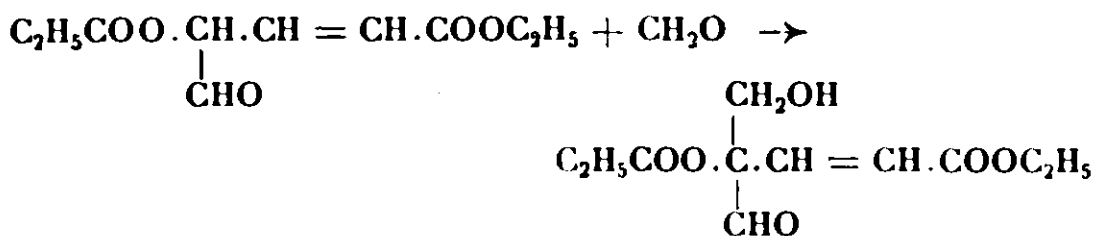
*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique). — s : 0,750; CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H : 27,800; Δ : 0°,43. — Trouvé : M = 263.

Ces chiffres sont assez rapprochés de ceux que donne l'ester hydrométhyl-formylglutaconique.



Le produit contient une double liaison et ne doit pas colorer le perchlorure de fer. De plus cet éther doit donner à la saponification un diacide perdant facilement CO<sub>2</sub> tout en conservant une fonction acide.

Quant au mécanisme de sa formation, nous nous reportons à ce que nous disions au début de ce chapitre. Si la vitesse de formation de l'ester formylglutaconique est plus grande que celle de la condensation de l'ester formylacétique avec le formol, l'ester formylglutaconique formé est susceptible de se condenser lui-même avec CH<sub>2</sub>O pour donner un dérivé méthylolé.



Néanmoins l'impossibilité de préparer des dérivés nous empêche de conclure.

*Condensations effectuées en présence de carbonate de potassium.*

*Condensation d'une molécule d'ester formylacétique avec deux molécules de formaldéhyde.*

On libère l'ester formylacétique par l'acide chlorhydrique en quantité calculée et on ajoute au mélange obtenu du carbonate de potassium comme agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                             |                                       |
|---------------------------------------------|---------------------------------------|
| Ester formylacétique sodé .....             | 96 g. (1 mol.)                        |
| Acide chlorhydrique concentré ..            | 66 g. (1 mol.)                        |
| Formol à 40 0/0 en vol.....                 | 140 cm <sup>3</sup> (2 mol. + 20 0/0) |
| Solution de carbonate de potassium à 25 0/0 |                                       |

On mélange l'acide chlorhydrique et le formol à froid et après refroidissement à  $-15^{\circ}$ , on ajoute en une fois l'ester formylacétique sodé finement pulvérisé. La réaction est exothermique et immédiate, la température monte rapidement à  $-3^{\circ}$ . On ajoute, sans attendre, la solution de carbonate de manière à avoir un excès de 2 g. de carbonate.

On suit la réaction au perchlorure de fer. Au bout de 40 minutes la solution ne donne plus de coloration. On extrait à l'éther, sèche la solution étherée sur sulfate de magnésium et chasse l'éther dans le vide. Le résidu huileux retient de l'eau. On le sature avec du sulfate d'ammonium pulvérisé et reprend à l'éther. On évapore l'éther après avoir séché sur  $P_2O_5$ . Le résidu se présente sous forme d'une huile jaune très visqueuse ( $H_3$ ).

*Acétylation.* — On mélange à la température ordinaire :

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| Huile $H_3$ .....       | 15 g.              |
| Chlorure d'acétyle..... | 8 g.               |
| Ether anhydre .....     | 20 cm <sup>3</sup> |

On observe immédiatement un dégagement d'acide chlorhydrique et on abandonne pendant trois jours à la température ordinaire. On verse alors la solution homogène sur un mélange de bicarbonate et de glace et extrait à l'éther. La solution étherée est lavée successivement au bicarbonate, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et évapore l'éther.

On recueille 15 g. d'une huile très visqueuse se décomposant complètement à la distillation sous vide sans donner de distillat avec palier de température.

*Déterminations analytiques sur l'huile  $H_3$ .* — Dosage de C et H. — s : 0,249 et 0,2675 ;  $CO_2$  : 0,459 et 0,499 ;  $H_2O$  : 0,160 et 0,169. — Trouvé C : 50,3 et 50,87 ; H : 7,11 et 7,02.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,532 ;  $CH_3CO_2H$  : 24,529 ;  $\Delta$  : 0,31. — Trouvé : M = 291.

Ces résultats et l'absence de dérivés caractéristiques ne nous permettent pas de fixer la constitution de l'huile  $H_3$ .

*Condensation de l'ester formylacétique avec un grand excès de formaldéhyde.*

Nous avons pensé augmenter, par l'emploi d'un excès de formol, la vitesse de condensation de l'ester formylacétique avec le formol jusqu'à ce qu'elle dépasse celle de l'ester formylacétique sur lui-même, de manière à obtenir un produit de condensation de l'ester formylacétique et non pas de l'ester formylglutaconique.

On opère sur les quantités suivantes en suivant le même mode opératoire que pour l'essai précédent.

|                                              |                                       |
|----------------------------------------------|---------------------------------------|
| Ester formylacétique sodé.....               | 90 g. (1 mol.)                        |
| Acide chlorhydrique concentré.....           | 65 g. (1 mol.)                        |
| Formol à 40 0/0 en vol.....                  | 350 cm <sup>3</sup> (5 mol. + 20 0/0) |
| Solution de carbonate de potassium à 25 0/0. |                                       |

On recueille finalement une huile jaune, visqueuse, ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer, et partiellement soluble dans l'eau.

On la sépare par l'eau en deux parties, l'une insoluble  $H_4$ , l'autre soluble  $H_5$ , dont aucune ne donne de coloration avec le perchlorure de fer. La partie soluble dégage une légère odeur de formol.

*Déterminations analytiques sur l'huile  $H_4$ . — Dosage de C et H :* s : 0,273;  $CO_2$  : 0,495;  $H_2O$  : 0,196. — *Trouvé :* C : 49,5; H : 7,98.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,584;  $CH_3CO_2H$  : 27,470;  $\Delta$  : 0°,482. — *Trouvé :* M = 175.

Ces résultats ne nous permettent pas d'attribuer une formule de constitution à l'huile  $H_4$ .

*Déterminations analytiques sur l'huile  $H_5$ . — Dosage de C et H :* s : 0,301; 0,252;  $CO_2$  : 0,533; 0,452;  $H_2O$  : 0,198; 0,166. — *Trouvé :* C : 48,1; 48,9; H : 7,3; 6,3.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,705 et 0,522;  $CH_3CO_2H$  : 34,689 et 26,009;  $\Delta$  : 0°,325 et 0°,35. — *Trouvé :* M = 243 et 223.

Les résultats analytiques obtenus avec l'huile  $H_5$  sont peu concordants. Nous expliquons ces différences par une décomposition du produit avec dégagement de formaldéhyde. Nous ne sommes pas en droit d'assigner une formule de constitution à l'huile  $H_5$ . Nous pensons néanmoins qu'il pourrait s'agir d'ester dihydroxyméthyl-formylacétique, en raison, en particulier, de la solubilité du produit dans l'eau.

*Calculé* pour l'ester dihydroxyméthyl-formylacétique.

$CHO.C(CH_2OH)_2COOC_2H_5$ ;  $C_7H_{12}O$  = 176; C 0/0 47,7; H 0/0 6,82.

*Conclusions.* — Nous obtenons par condensation de l'ester formylacétique avec le formol, des dérivés méthylolés dérivant de

l'ester formylglutaconique. L'ester formylacétique s'est donc d'abord condensé sur lui-même et le produit formé s'est, lui, condensé à son tour avec l'aldéhyde formique.

Ce qui nous fait attribuer à nos corps résultant de ces condensations une formule bimoléculaire est le fait que, quelle que soit la proportion de formol employée, on aboutit à des produits ne donnant pas de coloration avec le perchlorure de fer et, par conséquent, ne contenant plus d'hydrogène au carbone en  $\alpha$  par rapport à la fonction aldéhyde. Or, il est impossible d'imaginer un produit de condensation simple d'une molécule de formol et de deux molécules d'ester formylacétique qui ne donne pas de coloration avec le perchlorure de fer.

L'absence de dérivés de la fonction aldéhyde ne nous surprend pas. Nous verrons par la suite que dans tous les cas où une fonction CHO se trouve en  $\beta$  par rapport à un  $\text{CH}_2\text{OH}$  et que le carbone en  $\alpha$  ne supporte plus d'hydrogène, les réactifs azotés sont sans action, à moins que leur action n'ait comme conséquence la décomposition de la molécule.

### III. CONDENSATION DE L'ESTER FORMYLACÉTIQUE AVEC L'ACÉTALDÉHYDE.

Ester hydroxyéthyl-formylglutaconique  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_6$ .

Les essais de condensation avec l'acétaldéhyde ont été inspirés par les mêmes raisons que celles qui nous ont guidé au cours de nos recherches avec l'aldéhyde formique. Aussi avons-nous suivi un mode opératoire analogue : libération de l'ester formylacétique, *en présence d'acétaldéhyde*, à partir de son dérivé sodé en employant le carbonaté de potassium comme agent de condensation.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                              |                |
|----------------------------------------------|----------------|
| Ester formylacétique sodé.....               | 35 g. (1 mol.) |
| Acide chlorhydrique concentré .....          | 25 g. (1 mol.) |
| Acétaldéhyde fraîchement distillé....        | 35 g. (excès)  |
| Eau.....                                     | 90 g.          |
| Solution de carbonate de potassium à 25 0/0. |                |

On prépare une solution aqueuse d'acétaldéhyde à froid et on ajoute l'acide chlorhydrique. On refroidit à  $-15^\circ$  et ajoute en une fois le dérivé sodé finement pulvérisé. La réaction est accompagnée d'un dégagement de chaleur et la température monte à  $-7^\circ$ . On ajoute, sans attendre, la solution de carbonate de manière à avoir un excès de 2 g. de carbonate après neutralisation de l'excès d'acide chlorhydrique. On suit la réaction au perchlorure de fer. De rouge la coloration passe au bout d'un quart d'heure, au rose et disparaît complètement au bout de 2 heures.

Pendant toute la durée de la réaction, on agite mécaniquement. On extrait l'émulsion à l'éther et la couche étherée décantée est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de magnésium et évaporée dans le vide à la température ordinaire. On recueille 17 g. d'une huile jaune ( $\text{H}_6$ ), visqueuse, à odeur intense de paraldéhyde. Elle ne

donne pas de coloration avec le perchlorure de fer et donne la réaction positive de la double liaison avec l'eau de brome.

Il est impossible de distiller cette huile même sous vide très poussé. On observe dans tous les cas une décomposition abondante accompagnée de résinification sans aucun palier de température à la distillation.

*Action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine.*

Acétate de l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique  $C_{14}H_{20}O_7$ .

On ajoute à une solution refroidie à 0° de 50 g. de l'huile  $H_8$  dans 100 g. de pyridine distillée sur la potasse, 35 g. de chlorure d'acétyle par petites portions. Il se précipite du chlorhydrate de pyridine et la masse prend une coloration rouge.

On abandonne 7 heures à la température ordinaire et ensuite verse le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace, puis on extrait à l'éther.

On recueille après élimination de l'éther et de la paraldehyde dans le vide à 50°, 21 g. d'une huile très visqueuse qui ne colore pas le perchlorure de fer et qui donne avec l'eau de brome la réaction de la double liaison.

On distille 20 g. de cette huile sous vide et recueille quatre fractions :

|                                              |             |
|----------------------------------------------|-------------|
| 1° 83°/0,3 mm. — 110°/0,5 mm.....            | 1 g.        |
| 2° 110°/0,5 mm. — 154°/0,7 mm.....           | 3 g.        |
| 3° 154°-160-164°/0,7 mm. — 171/0,5 mm.....   | 8 g.        |
| 4° 171-183°/0,5 mm. — 190°/3,0 mm. (dec).... | 4 g.        |
| Résidu et pertes.....                        | 4 g.        |
|                                              | <hr/> 20 g. |

On redistille la troisième fraction (7 g.) sous 0,7 mm. et on recueille trois fractions :

|                        |              |
|------------------------|--------------|
| 1° Jusqu'à 160° .....  | 1,5 g.       |
| 2° 160-163° .....      | 4 g.         |
| 3° 163-167° .....      | 0,8 g.       |
| Résidu et pertes ..... | 0,7 g.       |
|                        | <hr/> 7,0 g. |

La fraction 2 est une huile incolore qui ne colore pas le perchlorure de fer et décolore l'eau de brome.

*Déterminations analytiques sur la fraction 2* ( $E_{b,0,7}$  : 160-163°). — *Dosage de C et H* : s : 0,307 ; 0,2615 ;  $CO_2$  : 0,631 ; 0,5345 ;  $H_2O$  : 0,192 ; 0,168. — *Trouvé* : C : 56,06 et 55,74 ; H : 6,98 et 7,11.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,442 et 0,468 ; acide acétique : 15,964 et 24,262 ;  $\Delta$  : 0,37 et 0,26. — *Trouvé* :  $M = 292$  et 300.

*Calculé pour l'acétate de l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique* :  $C_{14}H_{20}O_7 = 300$  ; C : 56,00 ; H : 6,67.

La condensation de l'ester formylacétique avec l'acétaldéhyde effectuée dans les conditions expérimentales que nous venons d'ex-



poser conduit donc à l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique et non pas à l'ester hydroxyéthyl-formylacétique.

Il est vraisemblable que la vitesse de condensation, de l'ester formylacétique sur lui-même avec formation d'ester formylglutaconique est plus grande que celle de la condensation de l'ester formylacétique avec l'acétaldéhyde. Dans ces conditions c'est l'ester formylglutaconique qui se condense avec l'acétaldéhyde avec formation du produit normal d'addition : l'ester hydroxyéthyl-formylglutaconique. La deuxième phase de la réaction, c'est-à-dire la condensation de l'ester formylglutaconique avec l'aldéhyde acétique doit se faire avec une très grande vitesse, car nous n'avons pas remarqué la coloration bleue au perchlorure de fer, caractéristique de l'ester formylé. Ceci ne nous surprend pas. Nous avons déjà signalé sa grande réactivité, mise en évidence par le fait qu'il se condense sur lui-même en absence de tout agent de condensation pour donner de l'ester diformylglutaconique.

*Action des réactifs azotés de la fonction aldéhyde sur l'acétate.*

L'hydrate d'hydrazine est sans action à froid. A chaud il résinifie le produit.

La phénylhydrazine à froid est aussi sans action. Par contre, à chaud, il y a coupure du radical acétyle avec formation d'acétyl-phénylhydrazide (F. 125°).

Comme pour les produits de condensation de l'ester formylacétique avec le formol, il n'a pas été possible d'isoler les dérivés azotés définis de la fonction CHO.

*Action de l'acide chlorhydrique à chaud sur l'acétate.*

L'acide chlorhydrique à 50 0/0 à l'ébullition décompose l'acétate avec dégagement de CO<sub>2</sub> et résinification. Par traitement alcoolique de la résine, on recueille des traces d'un solide acide.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique P. C. B.  
de la Sorbonne.)

**N° 11. — Condensation de l'ester phénylformylacétique avec le formaldéhyde; par H. GAULT et M. COGAN.**

(20.5.40.)

Au contraire de l'ester formylacétique qui, en raison de son instabilité se condense, au moment même de sa formation, avec production d'ester formylglutaconique (1), l'ester formylphénylacétique est parfaitement stable et nous exposons dans ce mémoire les résultats que nous avons obtenus en le condensant avec l'aldéhyde formique.

(1) M. COGAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 125.

Cette condensation conduit à l'ester hydroxyméthyl-formylphénylacétique, c'est-à-dire à l'ester *formyltropique* dont nous avons étudié le comportement chimique. Parmi ses produits de transformation, l'un présente un intérêt tout particulier, c'est l'*acide tropique* qui se forme par hydrolyse directe de cet ester. Le rendement à partir de l'ester phénylformylacétique est de 50 à 60 0/0, de telle sorte que le rendement sur l'ester phénylacétique s'établit aux environs de 45 à 50 0/0. Ce mode d'obtention peut donc constituer un véritable procédé de préparation de l'acide tropique et, d'autre part, être vraisemblablement étendu aussi à la synthèse des acides tropiques substitués dans le noyau.

### I. — ESTER PHÉNYL-FORMYLACÉTIQUE.

L'ester phénylformylacétique a été préparé, suivant Wislicenns, par condensation des esters formique et phénylacétique en présence soit de sodium, soit, par modification de la méthode initiale, d'éthylate de sodium de préférence exempt d'alcool. L'emploi du sodium favorise en effet la formation de produits de condensation supérieurs indistillables et le rendement diminue de ce fait.

Il faut éviter de distiller de trop grandes quantités d'ester phénylformylacétique à la fois. Si l'on n'observe pas cette précaution, il se forme une quantité notable de résines.

Dans le mode opératoire que nous décrivons plus loin, nous opérons sur des quantités telles que la distillation du produit final s'effectue dans les conditions les meilleures.

**Mode opératoire.** — On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en milieu étheré anhydre, suivant la technique connue, à partir des quantités suivantes :

|                       |                     |
|-----------------------|---------------------|
| Sodium en poudre..... | 11,5 g. (1/2 at.)   |
| Alcool absolu.....    | 23 g. (1/2 mol.)    |
| Ether anhydre.....    | 100 cm <sup>3</sup> |

On refroidit à — 15° et on fait couler un mélange de

|                           |                            |
|---------------------------|----------------------------|
| Formiate d'éthyle.....    | 44 g. (1/2 mol. + 20 0/0). |
| Phénylacétate d'éthyle... | 82 g. (1/2 mol.)           |
| Ether anhydre.....        | 100 cm <sup>3</sup>        |

par petites portions de 20 cm<sup>3</sup> en agitant après chaque addition. Toute la solution étherée est ajoutée en l'espace d'une demi-heure.

On ne peut pas éviter, pendant la condensation, une légère décomposition de l'éther formique par l'éthylate de sodium. Elle est d'autant plus faible que la température est plus basse.

On observe au bout de 20 minutes une entrée presque totale en solution de l'éthylate de sodium : c'est l'indice apparent de la fin de la réaction, le phénylformylacétate d'éthyle sodé étant soluble dans l'éther. Si l'on traite à ce moment le produit brut de la réaction, le rendement final en ester phénylformylacétique est de 75 0/0. Lorsqu'au contraire, on abandonne la solution à elle-même, à froid, pendant 2 à 3 heures, le rendement peut atteindre 90 0/0.

Dans quelques-uns de nos essais, nous avons abandonné la

solution étherée de l'ester phénylformylacétique sodé pendant 24 à 48 heures, à la température ordinaire. Nous avons noté une diminution notable du rendement en ester phénylformylacétique en même temps qu'il se précipite le dérivé sodé d'un produit de polymérisation de cet ester.

Un premier mode de traitement consiste à extraire le dérivé sodé de sa solution étherée par l'eau glacée. Après décantation, on acidifie la couche aqueuse avec de l'acide sulfurique à 10 0/0 glacé, extrait à l'éther, lave la couche étherée à l'eau, sèche sur sulfate de magnésium, chasse l'éther et distille dans le vide. Cette méthode permettant de séparer l'ester phénylformylacétique de l'ester phénylacétique, la distillation finale ne comporte que très peu de produit de tête. On obtient ainsi des résultats satisfaisants à condition d'opérer très vite, ce qui n'est pas toujours facile à cause des émulsions qui se forment au cours de l'extraction étherée. Si l'on opère moins rapidement, on risque la formation de produits de condensation supérieurs qui diminuent le rendement.

Un deuxième mode de traitement consiste à décomposer directement à 0° la solution étherée du dérivé sodé par l'acide sulfurique à 10 0/0. On décante, lave la solution étherée à l'eau, sèche, chasse l'éther et fractionne dans le vide. On obtient ainsi un produit moins pur que le précédent parce qu'il renferme de petites quantités de phénylacétate d'éthyle.

On emploiera donc le premier mode de séparation quand on cherchera à obtenir un ester chimiquement pur au détriment du rendement. L'ester phénylformylacétique employé pour nos essais passait à la distillation à 139-140°/16 mm. Il est coloré par le perchlorure de fer en milieu alcoolique en bleu violet et est entièrement soluble dans la soude diluée.

## II. — DESCRIPTION D'UNE CONDENSATION DE L'ESTER PHÉNYLFORMYLACÉTIQUE AVEC LE FORMOL.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                                        |        |
|--------------------------------------------------------|--------|
| Ester phénylformylacétique.....                        | 100 g. |
| Formol à 35 0/0 en vol. ....                           | 120 g. |
| Carbonate de potassium en solution dans 5 g. d'eau.... | 3 g.   |

On ajoute à l'ester phénylformylacétique la solution de carbonate en une fois, puis, en agitant, le formol, après avoir refroidi à 10°.

Il se produit un échauffement notable et au bout de 10 minutes la température atteint 35°. On la ramène à 10° en refroidissant et continue à agiter pendant 1 heure. A ce moment, une prise d'essai n'est plus colorée par le perchlorure de fer en milieu alcoolique, ce qui indique la fin de la réaction.

On extrait à l'éther le produit hétérogène de la réaction, lave à plusieurs reprises à l'eau pour éliminer le formol, sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther à la température ordinaire dans le vide.

Le liquide sirupeux résiduaire est incolore et laisse percevoir une légère odeur de formaldéhyde. Il n'est pas immédiatement coloré

par le perchlorure de fer, cependant il se développe une coloration gris bleutée au bout d'une heure, en milieu alcoolique, en présence de perchlorure de fer.

Le liquide ne tarde pas à cristalliser après élimination des dernières traces d'éther dans le vide sulfurique. La cristallisation, à cause de la grande viscosité du milieu, est lente et demande, pour être à peu près complète, de 2 à 3 jours.

Il n'est pas possible de recristalliser le solide obtenu. Il n'est pas stable à la chaleur et se décompose partiellement, même en présence des solvants, avec départ de formaldéhyde. De plus, très soluble dans les solvants organiques habituels, on ne peut plus l'obtenir cristallisé qu'après départ complet du solvant.

Par suite de son instabilité à la chaleur, il est indistillable dans le vide.

On le purifie grossièrement par trituration avec de l'éther froid et essorage. On sèche finalement dans le vide sulfurique.

*Déterminations analytiques* — Dosage de C et H : subst. : 0,405 et 0,230;  $\text{CO}_2$  : 0,987 et 0,5275;  $\text{H}_2\text{O}$  : 0,2255 et 0,1285. — Trouvé : C, 63,8 et 62,6; H, 6,2 et 6,22.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,419;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  : 20,143;  $\Delta$  0°35. — Trouvé :  $M = 230$ . — Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2 = 222$ ; C, 64,8; H, 6,31.

Ces résultats analytiques sont loin d'être satisfaisants, mais il n'est pourtant pas possible de douter de la composition du produit obtenu en raison des résultats de l'étude chimique à laquelle nous l'avons soumis : c'est, comme nous le verrons plus loin, de l'ester formyltropique.

Le manque de concordance de nos déterminations analytiques avec la théorie doit être attribuée aux impuretés du produit qui n'a subi qu'une purification grossière.

Nous avons recherché une première purification en éliminant les traces d'eau que le produit pourrait contenir par séchage de l'ester formyltropique brut sur  $\text{P}_2\text{O}_5$  :

On dissout 2 g. d'ester formyltropique dans 40  $\text{cm}^3$  d'éther anhydre. On introduit la solution éthérée dans une fiole à filtration dont la tubulure latérale est reliée à un tube à chlorure de calcium et le goulot surmonté d'un tube en caoutchouc large de 2 cm. communiquant à son autre extrémité avec un ballon contenant  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

On refroidit à  $-15^\circ$  et ajoute par petites portions  $\text{P}_2\text{O}_5$  jusqu'à ce que le liquide surnageant reste clair. On décante rapidement et on laisse revenir à la température ordinaire. On précipite l'ester formyltropique à l'état huileux par de l'éther de pétrole léger. L'huile cristallise partiellement, on essore et sèche dans le vide sulfurique. Des déterminations analytiques n'indiquent pas de changement dans la composition de l'ester formyltropique brut.

Une deuxième impureté peut être le formaldéhyde dont la présence abaisserait en effet le 0/0 de C. Nous avons réellement constaté dans une opération la présence dans l'ester formyltropique de trioxyméthylène provenant certainement d'une polymérisation du formaldéhyde retenu.

*Rendement.* — A partir de 100 g. d'ester phénylformylacétique, nous avons obtenu 110 g. d'ester formyltropique brut. La fixation de formaldéhyde a été totale à raison de une molécule de formaldéhyde pour une molécule d'ester phénylformylacétique.

### III. — DÉRIVÉS DE L'ESTER FORMYLTROPIQUE.

L'ester formyltropique contient une fonction alcool, une fonction aldéhyde et une fonction ester. Nous exposons ci-après nos essais de caractérisation de ces trois fonctions.

#### A. — Fonction alcool.

*Action du chlorure d'acétyle.* — On ajoute 16 g. de chlorure d'acétyle à 35 g. d'ester formyltropique brut. Une réaction a lieu immédiatement avec dégagement de HCl. L'ester formyltropique entre peu à peu en solution. On attend 12 heures et on verse le produit de la réaction sur un mélange de bicarbonate de sodium et de glace. On extrait à l'éther, la solution étherée avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué, puis à l'eau. La solution étherée séchée sur sulfate de magnésium est évaporée et il reste un résidu visqueux de 36 g. renfermant du chlore décelable à la toile de cuivre.

On distille 32 g. de ce résidu dans le vide et on recueille cinq fractions :

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| 1° 35/23-110°/19 mm.....          | 1 g.  |
| 2° 110-115-170°/19 mm.....        | 3 g.  |
| 3° 170/19-180°/16 mm.....         | 2 g.  |
| 4° 180/16-188-191-195°/15 mm..... | 16 g. |
| 5° 195/15-205°/19 mm. (dec.)..... | 6 g.  |
| Résidu et pertes.....             | 4 g.  |
|                                   | <hr/> |
|                                   | 32 g. |

Les fractions 1, 2 et 3 sont colorées en bleu violet par le perchlorure de fer en milieu alcoolique. Ces fractions renferment donc de l'ester phénylformylacétique provenant d'une décomposition de l'ester formyltropique. Les fractions 4 et 5 ne sont colorées par le perchlorure de fer que très faiblement : elles ne renferment donc que de petites quantités d'ester phénylformylacétique.

On redistille, sous 15 mm., 15 g. de la fraction 4 et on recueille 4 fractions nouvelles :

|                              |        |
|------------------------------|--------|
| 1° 160-183°.....             | 0,5 g. |
| 2° 183-189°.....             | 1 g.   |
| 3° 189-190-191,5-192°,5..... | 10 g.  |
| 4° 192,5-195°.....           | 3 g.   |
| Résidu et pertes.....        | 0,5 g. |
|                              | <hr/>  |
|                              | 15 g.  |

Les fractions 2, 3 et 4 ne sont pas colorées par le perchlorure de fer, mais toutes contiennent du chlore.

*Déterminations analytiques (Fraction 3°).* — Dosage de C et H. — Subst. : 0,238 g. ; CO<sub>2</sub> : 0,5535 g. ; H<sub>2</sub>O : 0,122 g. — Trouvé : C, 63,4 ; H, 5,6.

*Dosage de chlore.* — Subst. : 0,478 g.; ClAg : 0,090 g. — *Trouvé* : Cl. 4,6.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,599 g.;  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  : 21,613 g.  $\Delta$  : 0°38; *Trouvé* :  $M = 276$ . — *Calculé* pour

|       |                                                                                                                                                       |                                                         |
|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| (I)   | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\   \\ \text{CHO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$      | $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Cl} = 240,5$ |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 C : 59,9                                            |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 H : 5,4                                             |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 Cl : 14,76                                          |
| (II)  | $\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{CHO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$                 | $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{Cl} = 226,5$ |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 C : 58,3                                            |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 H : 4,85                                            |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 Cl : 15,67                                          |
| (III) | $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 \\   \\ \text{CHO} \cdot \text{C} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5 = 264$            |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 C : 63,63                                           |
|       |                                                                                                                                                       | 0/0 H : 6,06                                            |
|       |                                                                                                                                                       |                                                         |

Les résultats obtenus ne concordent ni avec le composé I ni avec le composé II. La fraction 3 est un mélange d'un dérivé chloré (I ou II) et d'un produit non halogéné, vraisemblablement l'acétate de l'ester formyltropique (III).

Depuis le temps où nous avons effectué ces recherches, des travaux de laboratoire encore inédits ont démontré la grande mobilité de l'hydroxyle alcoolique en  $\beta$  par rapport à un CO. Il suffit par exemple de mettre ces produits en présence d'acide chlorhydrique aqueux, à froid, pour qu'il y ait immédiatement estérification avec formation d'un dérivé halogéné, l'halogène remplaçant l'OH.

Nous avons analysé les gaz qui se dégagent par action du chlorure d'acétyle sur l'ester formyltropique. Ces gaz ne contiennent pas trace de formaldéhyde et sont composés uniquement d'HCl.

La quantité d'HCl dégagée au cours de cette réaction est inférieure à la quantité théorique de 1 molécule d'HCl par molécule d'ester formyltropique. Une partie de l'acide chlorhydrique a donc été engagée dans une réaction secondaire : vraisemblablement estérification de l'ester formyltropique avec formation du dérivé chloré obtenu. L'absence de formaldéhyde dans le produit de la réaction prouve qu'il n'y a pas eu décomposition de l'ester formyltropique avec formation d'ester phénylformylacétique, et par conséquent le produit chloré dérive de l'ester formyltropique. Il correspond vraisemblablement à la formule I. Compte tenu de la proportion du chlore dans le mélange on peut évaluer à environ 30 0/0 la proportion du dérivé chloré I dans la fraction 3.

*Action du bicarbonate de potassium.* — Nous avons cherché à provoquer la saponification ménagée (fonction Cl) de la fraction 3 par l'action du bicarbonate de potassium en solution aqueuse. Il se forme du chlorure de potassium mais l'ester formyltropique formé se décompose dans les conditions suivies en ester phénylformylacétique et formaldéhyde.

*Action de l'acétate de sodium.* — Nous avons fait réagir l'acétate de sodium sur la fraction 3 dans le but de transformer le dérivé chloré, par double décomposition, en acétate.

On chauffe pendant 1 h. la solution suivante :

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Fraction 3.....            | 5 g.  |
| Acétate de sodium sec..... | 3 g.  |
| Acide acétique.....        | 20 g. |

On verse sur un mélange de bicarbonate et de glace après refroidissement, et on extrait à l'éther 4,5 g. d'une huile visqueuse contenant une faible quantité d'ester phénylformylacétique. La réaction du chlore est négative.

On distille 4 g. de ce résidu dans le vide et on recueille 4 fractions :

|                           |             |
|---------------------------|-------------|
| 1° 110-146°/15 mm.....    | 0,7 g.      |
| 2° 146-160°/15 mm.....    | qq. gouttes |
| 3° 160/15-178°/14 mm..... | 0,3 g.      |
| 4° 178-194°/14 mm.....    | 2 g.        |
| Résidu et pertes.....     | 1 g.        |
|                           | <hr/> 4 g.  |

La fraction 4 contient encore des traces d'ester phénylformylacétique. 2 g. de cette fraction sont redistillés sous 15 mm. et l'on recueille 1, 2 g. de produit E<sub>15</sub> 190-192.

*Déterminations analytiques.* — *Dosage de C et H.* — Subst. : 0,188 et 0,241; CO<sub>2</sub> : 0,449 et 0,582; H<sub>2</sub>O : 0,100 et 0,127. — *Trouvé* : C : 65,15 et 65,85; H : 5,9 et 5,85.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,192; CH<sub>3</sub>COOH : 15,638; Δ : 0°20. — *Trouvé* : M = 240. — *Calculé* pour l'acétate de l'ester formyltropique : C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> : 264; C : 63,63; H : 6,06.

Il ne semble donc pas que le produit analysé soit constitué par le dérivé acétylé cherché

Par action du chlorure d'acétyle sur l'ester formyltropique, il se forme un mélange dont un des constituants est probablement C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Cl et l'autre de l'acétate de l'ester formyltropique. La présence de ce dernier dérivé n'est pas douteuse car il se forme, comme nous allons le voir, par action du chlorure d'acétyle pur en présence de pyridine. Les essais de fractionnement en vue de la séparation des deux constituants du mélange n'ont pas donné de résultats satisfaisants, à cause probablement des points d'ébullition trop voisins.

*Action du chlorure d'acétyle en présence de pyridine.* — Ester acétyl-formyltropique C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>.

Nous avons opéré en présence de pyridine pour entraver la réaction secondaire de formation de dérivé chloré. L'acide chlorhydrique est neutralisé par la pyridine et, de ce fait, il n'y a plus possibilité de formation du dérivé chloré.

On opère sur les quantités suivantes :

|                           |       |
|---------------------------|-------|
| Ester formyltropique..... | 10 g. |
| Chlorure d'acétyle.....   | 5 g.  |
| Pyridine anhydre.....     | 80 g. |

On dissout l'ester formyltropique dans la pyridine et refroidit à 0°. On ajoute le chlorure d'acétyle goutte à goutte en agitant. Le chlorhydrate de pyridine précipite instantanément. On abandonne 4 h. à la température ordinaire et on verse le produit de la réaction dans un mélange d'acide sulfurique et de glace. On extrait à l'éther et lave la solution étherée à l'acide sulfurique étendu jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine puis, successivement, au bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther. Le résidu huileux (10 g. 5) est légèrement jaunâtre. La réaction de coloration au perchlorure de fer et celle du chlore sont négatives.

On distille 10 g. du résidu dans le vide sous 23 mm. et on recueille 4 fractions :

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 1° 125-160° .....      | 0,3 g. |
| 2° 160-180° .....      | 0,4 g. |
| 3° 180-220° .....      | 0,3 g. |
| 4° 220-235° .....      | 7 g.   |
| Résidu et pertes ..... | 2,1 g. |
|                        | <hr/>  |
|                        | 10 g.  |

La fraction 4 est redistillée sous 15 mm., on recueille 4 g. 5 d'une fraction passant à 212-213,5. Sous 0,5 mm. elle distille entièrement à 160°. Le distillat se prend en masse. On le recristallise dans l'eau où il est un peu plus soluble à chaud qu'à froid. Cristaux blancs solubles dans les solvants organiques habituels, insolubles dans l'éther de pétrole léger. F. 76°.

*Déterminations analytiques.* — *Dosage de C et H.* — Subst. : 0,248 et 0,216; CO<sub>2</sub> : 0,5785 et 0,5015; H<sub>2</sub>O : 0,1245 et 0,1155. — *Trouvé* C : 63,62 et 63,3; H : 5,58 et 5,91.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,418; CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H : 20,641; Δ : 0°29. — *Trouvé* : M = 272. — *Calculé* pour C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> = 264; C : 63,63; H : 6,06.

*Rendement.* — Le rendement, par rapport à l'ester formyltropique est de 66 0/0 en acétate presque pur et 59 0/0 en acétate pur.

*Action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                            |        |
|----------------------------|--------|
| Ester formyltropique ..... | 23 g.  |
| Chlorure de benzoyle ..... | 15 g.  |
| Pyridine anhydre .....     | 100 g. |

On dissout l'ester formyltropique dans la pyridine et refroidit à 0°. On ajoute en 10 minutes par petites portions le chlorure de benzoyle. Après un séjour de 48 h. à la température ordinaire, on verse le produit de la réaction dans de l'acide sulfurique à 10 0/0, à 0°. On extrait à deux reprises à l'éther, on lave successivement la solution étherée au bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide dilué et finalement, après lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de magnésium et évapore l'éther. Le résidu (20 g.), visqueux, est jaune brun. Il donne avec le perchlorure de fer une coloration bleuâtre. On distille 11 g. de ce résidu dans le vide. Le vide initial



de 0,2 mm. passe, dès qu'on commence le chauffage, à 5,7 mm. On observe une très forte décomposition et on recueille 2 fractions :

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| 1° 70/5,7-90/6,8-110/7,7-110°/5,7 mm..... | 1 g.   |
| 2° 110/5,7-130°/5 mm.....                 | 5,5 g. |
| Résidu noir.....                          | 2 g.   |
| Pertes.....                               | 2,5 g. |
|                                           | <hr/>  |
|                                           | 11 g.  |

Les deux fractions donnent avec le perchlorure de fer une coloration bleu violet intense. On recueille à la distillation exclusivement de l'ester phénylformylacétique : on peut donc conclure que le chlorure de benzoyle a été sans action sur l'ester formyltropique qui, à la distillation, s'est décomposé en ester phénylformylacétique.

*Action de l'isocyanate de phényle.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                                                                 |        |
|---------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Ester formyltropique en solution dans 1 cm <sup>3</sup><br>d'éther anhydre..... | 1 g.   |
| Isocyanate de phényle.....                                                      | 0,7 g. |

On mélange à la température ordinaire et on constate, au bout de quelques jours, la formation d'une petite quantité de diphénylurée. On chauffe pendant 6 h. à reflux. Aucun précipité ne s'étant formé, on chasse l'éther et continue le chauffage au bain-marie. Il se dégage abondamment de l'aldéhyde formique et le résidu donne avec le perchlorure de fer une coloration bleue.

L'isocyanate de phényle est resté sans action sur l'ester formyltropique qui s'est décomposé à chaud avec départ de CH<sub>2</sub>O.

*Action de l'acide chlorhydrique gazeux.* — Nous avons obtenu un dérivé chloré par action du chlorure d'acétyle sur l'ester formyltropique en l'absence de pyridine et nous avons attribué sa formation à l'action chlorhydrique au cours de l'acétylation. Nous avons effectué un essai d'action directe de l'acide chlorhydrique dans le but de vérifier cette hypothèse.

On fait barboter pendant 6 h. un courant d'acide chlorhydrique sec dans la solution, refroidie, de l'ester formyltropique dans l'éther anhydre.

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| Ester formyltropique ..... | 5 g.               |
| Éther anhydre .....        | 10 cm <sup>3</sup> |

On neutralise par un mélange de bicarbonate et de glace et on extrait à l'éther. Par évaporation de l'éther, on recueille 4,5 g. d'une huile brune contenant du chlore. On distille 4 g. dans le vide. On observe, dès le début du chauffage, une décomposition et la décomposition terminée, on recueille 3 fractions :

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| 1° 140-180°/18 mm.....   | 0,6 g. |
| 2° 180-210°/18 mm.....   | 1,2 g. |
| 3° 210/18-240/20 mm..... | 1,2 g. |
| Résidu et pertes.....    | 1 g.   |
|                          | <hr/>  |
|                          | 4 g.   |

Les trois fractions donnent une forte coloration avec le perchlorure de fer, et, à la toile de cuivre, les deux dernières décèlent une forte proportion, la première une faible proportion, de chlore.

Le produit, mélange de dérivé chloré et de produits de décomposition de l'ester formyltropique, n'a pas été analysé mais nous avons recherché s'il avait gardé son groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$  (sous forme de  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ) :

On dissout quelques gouttes de la fraction 2 dans  $1/2 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique *concentré* froid. En diluant par l'eau, il se précipite une huile qu'on extrait à l'éther. Elle ne contient plus de chlore et se décompose à chaud avec dégagement de formol et formation d'ester phénylformylacétique.

L'action de l'acide chlorhydrique sur l'éther formyltropique n'est donc pas totale. Il se forme un dérivé chloré :



et une partie de l'ester initial n'entre pas en réaction. Cette fraction se décompose à la distillation et le dérivé chloré, par hydrolyse à l'aide d'acide sulfurique, régénère l'ester formyltropique qui, à chaud, dégase du formaldéhyde.

### B. — Fonction aldéhyde.

L'existence d'un groupement CHO est mise en évidence par les réactions suivantes : l'ester formyltropique recoloré à froid la fuchsine décolorée et donne, à froid, un miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal.

Nous avons cherché, vainement d'ailleurs, à déceler la présence d'une fonction aldéhyde par ses dérivés habituels.

#### 1. — Action des réactifs azotés.

*Phénylhydrazine.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| Ester formyltropique en solution dans $1 \text{ cm}^3$ |      |
| d'alcool .....                                         | 1 g. |
| Phénylhydrazine .....                                  | 1 g. |

On mélange à la température ordinaire et abandonne pendant 48 heures. Par évaporation à l'air, il se précipite une huile résinifiée d'où on sépare des cristaux qui sont de la méthylène-phénylhydrazine. Il y a donc eu décomposition de l'ester formyltropique avec départ de  $\text{CH}_2\text{O}$  qui s'est combiné à la phénylhydrazine.

*Hydrate d'hydrazine.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                                        |      |
|--------------------------------------------------------|------|
| Ester formyltropique en solution dans $2 \text{ cm}^3$ |      |
| d'alcool .....                                         | 4 g. |
| Hydrate d'hydrazine à 50 0/0 .....                     | 1 g. |

On mélange à la température ordinaire. On observe un fort échauffement et il se sépare à la longue une pâte brune d'où il est

impossible de séparer un produit cristallisé. La pâte est colorée en bleu par le perchlorure de fer : l'ester formyltropique s'est donc décomposé avec formation d'ester phénylformylacétique.

*p*-Nitrophénylhydrazine. — On chauffe une solution alcoolique de *p*-nitrophénylhydrazine et d'ester formyltropique. Dans ce cas encore, on observe la décomposition de l'ester formyltropique avec formation d'ester phénylformylacétique.

*Chlorhydrate de semicarbazide.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                                         |      |
|---------------------------------------------------------|------|
| Ester formyltropique en solution dans 1 cm <sup>3</sup> |      |
| d'alcool.....                                           | 2 g. |
| Chlorhydrate de semicarbazide en solution aq.           |      |
| saturée.....                                            | 1 g. |

On mélange à la température ordinaire. Il se précipite une huile qu'on émulsionne par agitation. Au bout de 24 heures, il y a prise en masse. On essore sur une assiette poreuse et enlève l'excès de chlorhydrate de semicarbazide en triturant avec de l'eau.

Le produit, poudre jaunâtre insoluble dans l'eau et les solvants organiques, ne contient pas de chlore et fond à 185° (déc.).

*Déterminations analytiques.* — *Dosage de C et H.* — Subst., 0,390 g. CO<sub>2</sub> : 0,8155 g.; H<sub>2</sub>O : 0,2252. — *Trouvé* : C : 57,02; H : 6,15. — *Dosage d'azote.* — *Trouvé* : N 12,01 et 12,87.

Un deuxième essai d'action du chlorhydrate de semicarbazide effectué dans les mêmes conditions et suivant le même traitement que plus haut nous a donné un produit pulvérulent à 24,92 0/0 d'azote.

Un troisième essai effectué sans que nous ayions changé nos conditions d'expérience nous fournit un produit à 7,69 0/0 d'azote.

On obtient donc, dans des conditions identiques, des mélanges plus ou moins azotés. Nous avons abandonné cette étude sans pouvoir attribuer une constitution aux corps obtenus et expliquer la cause des différences observées dans la composition centésimale.

*Chlorhydrate d'hydroxylamine.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                                         |      |
|---------------------------------------------------------|------|
| Ester formyltropique en solution dans 1 cm <sup>3</sup> |      |
| d'alcool.....                                           | 2 g. |
| Chlorhydrate d'hydroxylamine en solution aq.            |      |
| saturée.....                                            | 1 g. |

On mélange à la température ordinaire. On observe un fort échauffement en même temps que le mélange, devenu homogène, dégage une odeur nette de formaldéhyde.

Quelques cristaux fondant à 198-200° (déc.) se déposent au bout de 3 semaines et le liquide séparé est coloré en bleu par le perchlorure de fer. L'ester formyltropique s'est donc, tout au moins partiellement, décomposé avec formation d'ester phénylformylacétique et d'aldéhyde formique. Il est vraisemblable que les cristaux séparés sont le trimère de la méthylène-oxime.

**Ammoniac.** — L'ammoniac, en milieu alcoolique, donne un dérivé azoté liquide, manifestement impropre aux déterminations analytiques. Il est indistillable même sous pression très réduite.

**Conclusions.** — Les réactifs azotés de la fonction CHO agissent sur l'ester formyltropique soit en le décomposant en ester phénylformylacétique et formaldéhyde, soit en donnant naissance à des composés solides azotés, mal définis. Dans tous les cas, la réaction est accompagnée de résinification plus ou moins profonde.

En ce qui concerne l'action de l'ammoniac, nous rappelons la grande mobilité du groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$  en  $\beta$  par rapport à un CHO. Des recherches encore inédites ont montré qu'un tel groupement alcoolique est capable d'entrer en réaction facilement avec l'ammoniac, avec formation d'amines. Il est donc possible qu'une telle réaction ait eu lieu et que le mélange obtenu par action de l'ammoniac sur l'ester formyltropique soit un mélange de plusieurs amines.

## 2. — Action de l'orthoformiate d'éthyle.

Nous avons fait réagir l'orthoformiate d'éthyle sur l'ester formyltropique dans le but d'obtenir l'acétal de la fonction CHO.

On abandonne 8 jours à la température ordinaire la solution suivante :

|                            |       |
|----------------------------|-------|
| Ester formyltropique ..... | 10 g. |
| Alcool à 96° .....         | 8 g.  |
| Ester orthoformique .....  | 5 g.  |
| HCl concentré .....        | trace |

On neutralise par une trace de potasse alcoolique et distille à la pression ordinaire le formiate d'éthyle formé. On arrête la distillation à  $82^\circ$ .

Le résidu est dissous dans l'éther et la solution étherée est lavée avec une solution de bicarbonate de potassium, à l'eau, à l'acide sulfurique dilué et à l'eau. On sèche sur sulfate de magnésium et chasse l'éther. Le résidu brun (11,8 g.) donne une très légère coloration bleue avec le perchlorure de fer.

On distille 11 g. dans le vide et on recueille les 4 fractions suivantes :

|                                   |        |
|-----------------------------------|--------|
| 1° 120-144°/22 mm.....            | 0,8 g. |
| 2° 144-180°/22 mm.....            | 1 g.   |
| 3° 180-215°/22 mm.....            | 4,5 g. |
| 4° 215/22-240°/38 mm. (dét.)..... | 1,8 g. |
| Résidu et pertes.....             | 2,9 g. |
|                                   | <hr/>  |
|                                   | 11 g.  |

La troisième fraction ne donne plus aucune coloration avec le perchlorure de fer. On redistille 4 g. sous 20 mm. et recueille 4 fractions :

|                       |           |
|-----------------------|-----------|
| 1° 163-174°.....      | 0,2 g.    |
| 2° 174-190°.....      | 0,3 g.    |
| 3° 190-195°.....      | 3 g.      |
| 4° 195-197°.....      | 2 gouttes |
| Résidu et pertes..... | 0,5 g.    |
|                       | <hr/>     |
|                       | 4 g.      |

La fraction 3 (Eb<sub>20</sub> 190-195°) est un liquide visqueux incolore d'odeur agréable.

*Déterminations analytiques. — Dosage de C et H.* — Subst., 0,292 et 0,299 g. ; CO<sub>2</sub>, 0,706 et 0,721 ; H<sub>2</sub>O : 0,213 et 0,217. — *Trouvé* : C : 65,9 et 65,7 ; H : 18,01 et 8,06.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique). — Subst. : 0,8275 g. ; ClI,CO<sub>2</sub>H : 23,99 ; Δ : 0,51. — *Trouvé* : M. = 264.

*Calculé pour* :

1. (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O)<sub>2</sub>CH.C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>2</sub>OH)CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> = 296) : C : 64,9 ; H : 8,1.

2. (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O)<sub>2</sub>CH.CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (C<sub>26</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub> = 266) : C : 67,6 ; H : 8,27.

Il n'est donc pas impossible que le produit analysé soit un mélange de 1 et 2, formé en majeure partie de 1. La présence de 2 dans le mélange s'explique par le peu de stabilité du groupement CH<sub>2</sub>OH de l'ester formyltropique.

### C. — Fonction ester.

1. *Action des acides.* — L'acide sulfurique concentré à froid ne modifie pas l'ester formyltropique à condition qu'on ne prolonge pas son action. Dans le cas contraire, il y a résinification.

L'acide chlorhydrique concentré à froid éthérifie lentement l'ester formyltropique avec formation d'un dérivé chloré. L'ester formyltropique non entré en réaction est retrouvé mélangé à l'ester phénylformylacétique. L'acide chlorhydrique concentré à chaud résinifie complètement l'ester formyltropique et l'acide chlorhydrique dilué (10 et 20 0/0) le décompose lentement en ester phénylformylacétique sans donner de dérivé chloré.

2. *Action des bases.* — *Potasse à 10 0/0 à froid.* — On chauffe au bain-marie pendant 3 heures :

|                                  |       |
|----------------------------------|-------|
| Ester formyltropique.....        | 5 g.  |
| Lessive de potasse à 10 0/0..... | 16 g. |

On observe une entrée en solution presque totale. On acidifie après refroidissement et élimination des non saponifiés par l'éther, et obtient finalement un produit acide qu'on sépare par le benzène en acide tropique fondant à 117° et acide phénylacétique.

*Potasse à 20 0/0 à froid.* — On agite pendant 3 jours à la température ordinaire :

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| Ester formyltropique.....        | 5 g. |
| Lessive de potasse à 20 0/0..... | 8 g. |

A côté d'ester formyltropique en suspension, la solution renferme principalement de l'acide tropique et de faibles quantités d'acides atropique et phénylacétique.

*Potasse à 50 0/0 à froid.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                  |      |
|----------------------------------|------|
| Ester formyltropique.....        | 5 g. |
| Lessive de potasse à 50 0/0..... | 4 g. |

Le mélange donne lieu à un fort échauffement et la masse brunit. On agite à la température ordinaire pendant 48 heures, sépare par l'éther le produit non saponifié et probablement transformé, acidifie et extrait à l'éther. Par addition d'éther de pétrole léger, il se dépose de beaux cristaux acides donnant la réaction de la double liaison avec l'eau de brome et fondant à 106°.

*Poids moléculaire* (titrage à la soude). — Subst., 0,176 g.; NaOH *N*/5 1,0389 g.; 5,9 cm<sup>3</sup> (virage). — *Trouvé* : *M* = 145.

*Calculé* pour l'acide atropique C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub> : *M* = 148.

Le mélange de l'acide obtenu avec l'acide atropique (F. 106°) fond à 106°. Nous sommes donc bien en présence d'acide atropique.

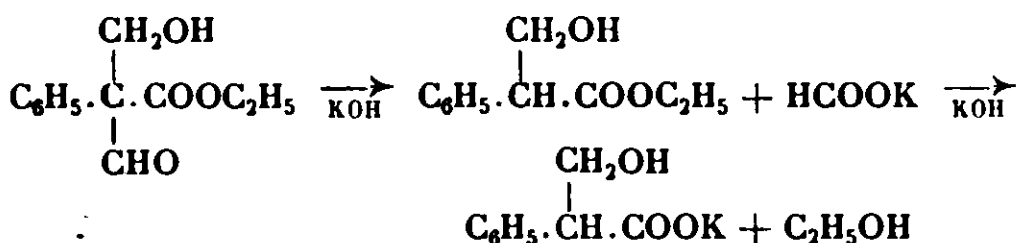
*Baryte aqueuse à chaud*. — On chauffe pendant 3 heures au bain-marie :

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Ester formyltropique..... | 5 g.               |
| Baryte hydratée.....      | 6 g.               |
| Eau.....                  | 75 cm <sup>3</sup> |

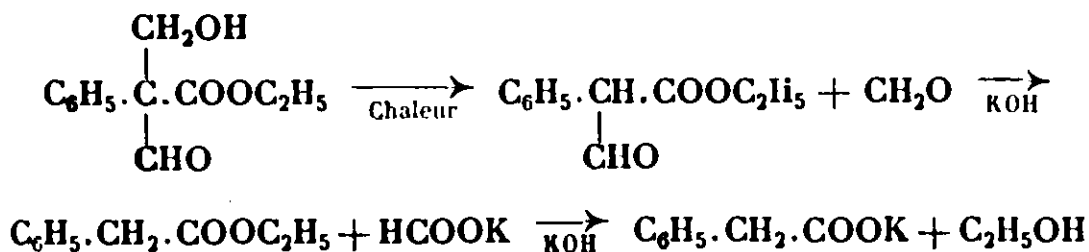
Après un séjour de 24 heures à la température ordinaire, on acidifie par l'acide chlorhydrique à 0°. On extrait à l'éther un mélange d'acides qu'on sépare par le benzène. On recueille principalement de l'acide tropique à côté de faibles quantités d'acides phénylacétique et atropique.

La formation des trois acides par actions des bases sur l'ester formyltropique repose sur trois réactions différentes :

1. Coupure acide de l'ester formyltropique par les bases avec formation de formiate de sodium et, après saponification, d'acide tropique.

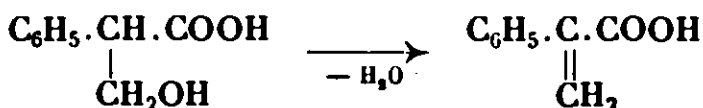


2. Décomposition par la chaleur de l'ester formyltropique en aldéhyde formique et ester phénylformylacétique, suivie de coupure acide et saponification. On obtient de l'acide phénylacétique.



3. Déshydratation de l'acide tropique en acide atropique sous l'action des bases à chaud ou par l'action prolongée des bases

concentrées à froid, cette déshydratation étant plus ou moins complète selon la durée du traitement.



La proportion de l'acide tropique dans le mélange des trois acides augmente à mesure que la température et la concentration de l'alcali (KOH) décroissent.

REMARQUE. — Au cours des réactions 1 et 2, il doit se former le sel alcalin de l'acide formique. Nous avons effectivement constaté la formation de formiate de potassium au cours de nos essais de saponification.

#### IV. — OXYDATION DE L'ESTER FORMYLTROPIQUE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM EN MILIEU NEUTRE.

On oxyde en milieu alcoolique avec une solution diluée à 2 0/0 de permanganate de potassium dans l'alcool. Quelles que soient les conditions suivies, on aboutit à l'acide benzoïque.

#### V. HYDROGÉNATION DE L'ESTER FORMYLTROPIQUE PAR L'ALUMINIUM AMALGAMÉ.

*Préparation de l'aluminium amalgamé.* — On découpe des feuilles d'aluminium de 1 mm. d'épaisseur, en bandes de 1 cm. de large et 10 cm. de longueur, lave à l'alcool pour dégraisser et plonge dans une lessive de potasse à 36° B., pour décaper. Quand le dégagement d'hydrogène s'étend à toute la surface de l'aluminium, on le retire et après lavage à l'eau, on le plonge pendant 2-3 min. dans une solution aqueuse à 0,5 0/0 de chlorure mercurique.

On retire les bandes d'aluminium et on répète le traitement trois fois : d'abord à la lessive de potasse puis avec la solution mercurique. On lave finalement à l'eau et très rapidement à l'alcool, au benzène et à l'éther de pétrole léger. On conserve l'aluminium sous l'éther de pétrole léger.

Ainsi préparé il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

*Hydrogénation.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                           |                    |
|---------------------------|--------------------|
| Ester formyltropique..... | 5 g.               |
| Ether ordinaire.....      | 50 cm <sup>3</sup> |
| Aluminium amalgamé.....   | 10 g.              |

On découpe rapidement l'aluminium amalgamé en carrés de 1 cm. et on l'ajoute à la solution étherée de l'ester formyltropique. On ajoute quelques gouttes d'eau et on observe un dégagement lent d'hydrogène. Pour entretenir le dégagement, on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'eau. L'opération est arrêtée au bout de 3 jours. On essore l'alumine que l'on épuise à l'éther. Le filtrat et l'éther d'épuisement sont séchés et évaporés après

mélange. Le résidu est visqueux et donne une légère coloration bleue avec le perchlore de fer. On le saponifie à chaud par la potasse à 10 0/0. On recueille presque uniquement de l'acide tropique.

Il résulte de cet essai que l'ester formyltropique n'a pas été hydrogéné dans les conditions de notre expérience. L'acide tropique qu'on obtient après saponification est le produit normal de l'action des alcalis sur l'ester formyltropique.

## VI. DÉRIVÉS DE L'ESTER ACÉTYLFORMYLTROPIQUE.

### A. — Fonction aldéhyde.

L'acétate réduit à chaud, avec formation d'un miroir d'argent, le nitrate d'argent ammoniacal. Il précipite à chaud  $\text{Cu}_2\text{O}$  d'une solution alcaline de sulfate de cuivre et recoloré lentement la fuchsine décolorée.

1. *Action des réactifs azotés.* — La phénylhydrazine résinifie, à froid, partiellement, l'acétate de l'ester formyltropique et on ne recueille pas de dérivé cristallisé.

Le chlorhydrate de semicarbazide est sans action et on régénère l'acétate mis en œuvre.

2. *Action de l'alcool absolu en présence d'acide chlorhydrique gazeux.* — Acide phényl-2 diéthoxy-3.3 propionique.

On sature à froid une solution d'acétate de l'ester formyltropique dans l'alcool absolu.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                        |       |
|----------------------------------------|-------|
| Acétate de l'ester formyltropique..... | 5 g.  |
| Alcool absolu.....                     | 20 g. |

On abandonne pendant 60 heures à la température ordinaire, neutralise par le bicarbonate de sodium et extrait à l'éther. On recueille par évaporation de l'éther 5 g. d'une huile visqueuse ne donnant aucune coloration avec le perchlore de fer *et contenant du chlore*.

On saponifie l'huile en la chauffant pendant 2 heures avec une lessive de potasse à 10 0/0. On sépare après acidification de la solution alcaline un solide cristallisé acide au bicarbonate fondant à 133° (brut).

*Poids moléculaire* (titrage par la soude). Subst.: 0,2965 g.; NaOH  $n/1$  : 2,52  $\text{cm}^3$ ; (virage phénolphthaléine) : *Trouvé*  $M = 235$ .

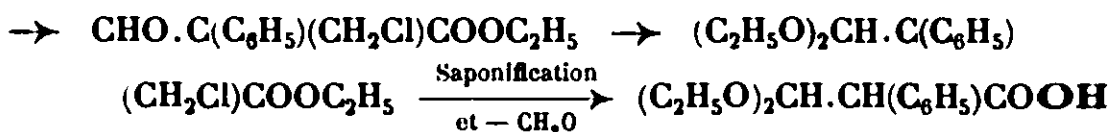
*Calculé* pour  $(\text{C}_8\text{H}_9\text{O})_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$  :  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4 = 238$ .

Le mélange de l'acide obtenu avec de l'acide phényl-2 diéthoxy-3.3 propionique (F. 130°) fond à 137°. Nous sommes donc bien en présence de cet acide.

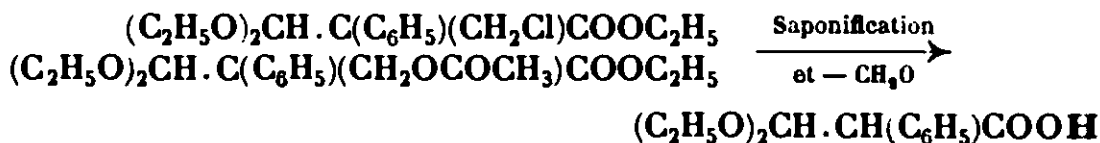
Nous donnons ci-après deux explications de la formation de cet acide :

1° En admettant pour l'acétate la forme  $\beta$ -époxyanol, l'acide obtenu résulte de la suite des réactions suivantes :





2° En admettant pour l'acétate la forme aldéhyde, on peut expliquer la formation de l'acide par la succession des phases suivantes :



#### VII. — HYDROGÉNATION DE L'ESTER ACÉTYL-FORMYLTROPIQUE PAR L'ALUMINIUM AMALGAMÉ.

On opère dans les mêmes conditions que pour l'hydrogénation de l'ester formyltropique. L'opération terminée, on récupère tout l'acétate mis en œuvre. Il n'a pas été hydrogéné dans les conditions suivies.

#### VIII. — INDICE DE RÉFRACTION ET RÉFRACTION MOLÉCULAIRE DE L'ACÉTATE DE L'ESTER FORMYLTROPIQUE.

Les mesures d'indice et de densité ont été effectuées sur l'acétate de l'ester formyltropique en surfusion.

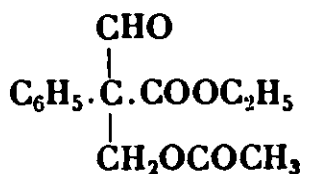
*Indice de réfraction* :  $n_D^{20} = 1,5069$ .

*Densité* :

D relative à 20° = 1,2007. — D absolue à 20° = 1,1861.

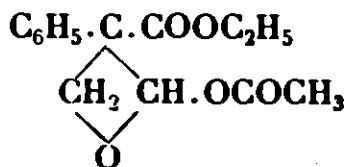
*Réfraction moléculaire*. Trouvé pour l'acétate de l'ester formyltropique  $R = 66,23$ .

*Calculé pour* :



Forme aldéhyde (I)

$R \text{ (I)} = 66,57$

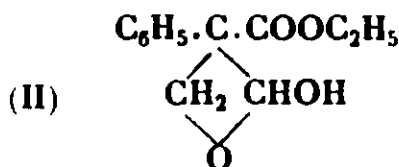
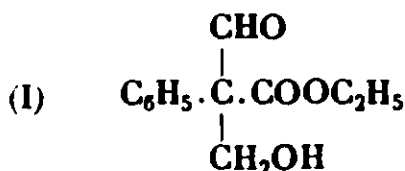


Forme  $\beta$ -époxyanol (II)

$R \text{ (II)} = 66,002$

Les réfractions moléculaires calculées pour I et II sont voisines et nous ne sommes pas en état, en nous basant sur le chiffre trouvé (66,23), de nous prononcer pour l'une ou l'autre de ces deux formes.

REMARQUE. — Aucune de nos observations expérimentales ne nous permet de décider pour l'instant entre les deux formules de constitution possibles pour l'ester formyltropique, la forme (I) aldéhydique et la forme (II)  $\beta$ -époxyanol.



Nous nous trouvons en présence de résultats expérimentaux qui militent tantôt en faveur de l'une ou de l'autre de ces deux formes et nous n'avons pas d'arguments suffisants pour conclure. Des recherches d'ordre physico-chimique permettraient, sans doute, de résoudre la question de la structure de l'ester formyl-phénylacétique et de son acétate. Nous n'avons pu les entreprendre jusqu'à présent.

(Laboratoire de Recherches  
de Chimie Organique P. C. B. de la Sorbonne.)

**N° 12. — Condensation de divers esters phénylacétiques  
avec le formiate d'éthyle;  
par M. COGAN**

(20.5.1940.)

Nous avons observé, en cherchant à préparer différents esters phénylformylacétiques en vue de l'étude de leurs produits de condensation avec le formaldéhyde: les esters formyltropiques, qu'il se produit un échange de radicaux entre les esters phénylacétiques et le formiate d'éthyle.

Nous exposons ci-après les quelques résultats obtenus. Cette étude sortant du cadre initial de notre travail, nous n'avons pas développé ces recherches qui nous paraissent pourtant être intéressantes et fertiles en résultats.

**1. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTATE DE BENZYLE AVEC LE  
FORMIATE D'ÉTHYLE.**

**A. — Préparation du phénylacétate de benzyle.**

On condense le chlorure de phénylacétyle avec l'alcool benzylique en présence de pyridine.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Chlorure de phénylacétyle..... | 47 g.  |
| Alcool benzylique.....         | 54 g.  |
| Pyridine anhydre.....          | 150 g. |

On dissout l'alcool benzylique dans la pyridine et après refroidissement à 0°, on ajoute le chlorure d'acide par portions de 10 g. environ en agitant après chaque addition. Tout le chlorure d'acide étant introduit en l'espace de 20 minutes, on abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire.

On décompose par un mélange d'acide sulfurique et de glace et on extrait à l'éther. Par évaporation, on recueille un résidu<sup>4</sup> qui est purifié par deux fractionnements dans le vide. On obtient ainsi 50 g. de phénylacétate de benzyle E<sub>4</sub> 165-166°.

*B. — Condensation du phénylacétate de benzyle avec le formiate d'éthyle.*

1° *En présence d'éthylate de sodium.* — On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en milieu étheré en opérant sur les quantités suivantes :

|                    |                     |
|--------------------|---------------------|
| Sodium .....       | 3 g.                |
| Alcool absolu..... | 6 g.                |
| Ether anhydre..... | 100 cm <sup>3</sup> |

On refroidit à — 15° et on ajoute en une fois la solution suivante, refroidie à — 10°.

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Phénylacétate de benzyle..... | 22,6 g. |
| Formiate d'éthyle .....       | 10 g.   |

Après un séjour de 3 heures à — 10°, on abandonne à la température ordinaire pendant 20 heures. On décompose par de l'acide sulfurique dilué froid, décante, lave la couche étherée à l'eau et sèche sur sulfate de magnésium. Par évaporation de l'éther, on recueille 24 g. d'huile donnant avec le perchlorure de fer une forte coloration bleue.

On distille 23 g. 6 de cette huile dans le vide et on recueille quatre fractions :

|                                             |        |
|---------------------------------------------|--------|
| 1.70 — 85 — 100°/1 mm.....                  | 2,5 g. |
| 2.100/1 — 105°/0,5 mm.....                  | 7 g.   |
| 3.105 — 155°/0,5 mm .....                   | 5 g.   |
| 4.155/0,5 — 174/3,5 — 180°/5,0 mm. (dec.).. | 4,5 g. |
| Résidu et pertes.....                       | 4 g.   |
|                                             | <hr/>  |
|                                             | 23 g.  |

La première fraction donne avec le perchlorure de fer une légère coloration bleue, les trois dernières une forte coloration.

La première fraction n'est que partiellement soluble dans la soude diluée, les trois autres le sont complètement et précipitent par acidification.

Compte tenu de ces faits et des paliers observés à la distillation, on peut conclure que les quatre fractions sont constituées principalement :

La première par de l'alcool benzylique.

La deuxième par du phénylformylacétate d'éthyle.

La troisième par un mélange d'esters phénylformylacétiques d'éthyle et de benzyle.

La quatrième par du phénylformylacétate de benzyle et des produits de décomposition.

2° *En présence de sodium.* — Un essai de condensation du phé-

nylacétate de benzyle avec le formiate d'éthyle, effectué sur les mêmes quantités et dans les mêmes conditions que pour l'essai précédent, mais en employant le sodium pulvérisé à la place de l'éthylate de sodium, nous a fourni après acidification une huile contenant une plus forte proportion de phénylformylacétate d'éthyle avec une quantité plus faible de phénylformylacétate de benzyle. A la distillation, cette huile a donné les quatre fractions suivantes, correspondant aux quatre fractions de l'essai précédent dont elles présentent les mêmes caractéristiques :

Distillé : 23,5 g.

|                                         |         |
|-----------------------------------------|---------|
| 1. 75-85°/1 mm.....                     | 4 g.    |
| 2. 85/1 — 97-98°/0,8 — 105°/0,9 mm..... | 8,5 g.  |
| 3. 105/0,9 — 158°/1,5 mm.....           | 3 g.    |
| 4. 158 — 180°/1,5 mm.....               | 4 g.    |
| Résidu et perles.....                   | 4 g.    |
|                                         | <hr/>   |
|                                         | 23,5 g. |

*Remarque.* — Les esters phénylformylacétiques doivent leur solubilité dans la soude à leur fonction énol. On peut les récupérer de leurs solutions par addition d'un acide étendu froid, à condition que l'acidification suive de près l'alcalinisation.

Les esters phénylformylacétiques sont insolubles dans les solutions de bicarbonate.

## 2. — CONDENSATION DU PHÉNYLACÉTATE DE SALICYLE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE.

### A. — Préparation du phénylacétate de salicyle.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec le salicylate de sodium sodé.

*Salicylate de sodium sodé.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                                                                |         |
|--------------------------------------------------------------------------------|---------|
| Acide salicylique en solution dans 250 cm <sup>3</sup><br>d'alcool absolu..... |         |
| Sodium.....                                                                    | 17 g.   |
| Alcool absolu.....                                                             | 200 cm. |

On dissout le sodium dans l'alcool et après refroidissement à la température ordinaire, on ajoute la solution alcoolique de l'acide salicylique.

Le salicylate de sodium sodé précipite, on laisse la précipitation se poursuivre pendant 4 heures, essore, lave à l'alcool et sèche dans le vide sulfurique. On obtient 60 g. d'une poudre blanche hygroscopique. Rendement 87 0/0.

### B. — Condensation du salicylate de sodium sodé avec le chlorure de phénylacétyle.

*Phénylacétate de salicyle.* — On opère sur les quantités suivantes :

|                                               |                    |
|-----------------------------------------------|--------------------|
| Salicylate de sodium sodé finement pulvérisé. | 15 g.              |
| Chlorure de phénylacétyle.....                | 12,5 g.            |
| Ether anhydre.....                            | 50 cm <sup>3</sup> |

On ajoute le chlorure d'acide, par portions de 3-4 g. à la suspension étherée du dérivé sodé. La réaction est exothermique et on la modère par refroidissement extérieur. La totalité du chlorure d'acide ajoutée, on agite mécaniquement à l'air libre et abandonne ensuite au repos pendant 12 heures à la température ordinaire.

On essore. Le filtrat étheré abandonne par évaporation un faible résidu huileux qui cristallise rapidement. Les cristaux, après recristallisation dans l'eau, ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer (absence d'acide salicylique), fondent à 122° et sont acides au bicarbonate.

Le solide essoré est acidifié à froid. Il se sépare une huile qui cristallise rapidement. Recristallisés dans l'eau, les cristaux fondent à 122° et sont identiques à ceux obtenus par évaporation de la solution étherée (F° du mélange 122°).

*Déterminations analytiques.* — Dosage de C et H : s : 0,1914 ; CO<sub>2</sub> : 0,4967 ; H<sub>2</sub>O : 0,081. Trouvé C : 70,7 ; H : 4,7.

*Poids moléculaire :* (cryoscopie dans l'acide acétique) : s : 0,437 ; CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H : 20,523 ; Δ : 0,34 Trouvé : M = 244.

Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>CO OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>H (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = 256) ; C : 70,31 H : 4,69.

Le phénylacétate de salicyle est un solide blanc fondant à 122°. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool à froid, peu soluble dans l'éther à froid et à chaud, soluble dans l'eau à l'ébullition, très soluble dans l'alcool bouillant.

### C. — Condensation du phénylacétate de salicyle avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool en opérant sur les quantités suivantes :

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| Alcool absolu.....  | 1,4 g.             |
| Sodium.....         | 0,7 g.             |
| Ether anhydre ..... | 50 cm <sup>3</sup> |

On refroidit à — 10° et ajoute la solution :

|                                |      |
|--------------------------------|------|
| Phénylacétate de salicyle..... | 7 g. |
| Formiate d'éthyle .....        | 3 g. |

Il se forme immédiatement un précipité qu'on essore et acidifie avec de l'acide sulfurique dilué. Il se sépare des cristaux, fondant à 122° et qui sont du phénylacétate de salicyle.

Cet ester a donc donné avec l'éthylate de sodium un dérivé sodé qui précipite et échappe ainsi à la réaction.

Nous avons cru pouvoir tourner cette difficulté en employant un sel, soluble dans l'éther, de l'acide phénylacétylsalicylique, en fait le sel de diéthylamine. Malheureusement, il se forme une double décomposition avec l'éthylate de sodium et le dérivé sodé de l'acide phénylacétylsalicylique précipite comme précédemment.

Nous avons pour ces raisons cherché à bloquer la fonction acide en préparant le phénylacétylsalicylate d'éthyle.

### 3. — CONDENSATION DE L'ESTER PHÉNYLACÉTYLSALICYLIQUE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM

#### A. — Préparation du phénylacétylsalicylate d'éthyle.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec le salicylate d'éthyle sodé.

Le salicylate d'éthyle sodé est préparé en suivant la même technique que pour le salicylate de sodium sodé. On opère sur les quantités suivantes :

|                                                         |                     |
|---------------------------------------------------------|---------------------|
| Salicylate d'éthyle en solution dans 50 cm <sup>3</sup> |                     |
| d'alcool absolu.....                                    | 83 g.               |
| Sodium.....                                             | 11,5 g.             |
| Alcool absolu.....                                      | 150 cm <sup>3</sup> |

On obtient par cette voie 80 g. de dérivé sodé blanc, pulvérisable.

Pour la condensation avec le chlorure de phénylacétyle, nous avons opéré sur les quantités suivantes en suivant les conditions décrites à propos de la condensation du salicylate de sodium sodé avec le même chlorure d'acide.

|                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| Salicylate d'éthyle sodé.....  | 31 g.               |
| Chlorure de phénylacétyle..... | 25 g.               |
| Ether absolu.....              | 100 cm <sup>3</sup> |

La réaction terminée, on essore et la solution étherée est lavée à la soude diluée et à l'eau, puis séchée sur sulfate de magnésium. Par évaporation de l'éther, on obtient une huile (43 g.) qui cristallise après refroidissement. Recristallisés dans l'alcool ou l'éther les cristaux fondent à 55°5. Ils ne sont pas acides au bicarbonate, et ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer.

*Déterminations analytiques.* — Dosage de C et H : s : 0,226 g. ; CO<sub>2</sub> : 0,5945 ; H<sub>2</sub>O : 0,118. Trouvé C : 71,73 ; H : 5,79.

*Poids moléculaire* (cryoscopie dans l'acide acétique. — s : 0,613 ; acide acétique : 22,728 ; Δ : 0,37. Trouvé M = 287.

*Calculé pour* C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>CA<sub>2</sub>CO, C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub> = 284) : C : 71,83 H : 5,63.

Le phénylacétylsalicylate d'éthyle est un solide blanc, soluble dans l'alcool et l'éther, très peu soluble dans l'eau. Il fond à 55°5.

#### B. — Condensation du phénylacétylsalicylate d'éthyle avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.

On prépare de l'éthylate de sodium exempt d'alcool à partir de

|                    |                    |
|--------------------|--------------------|
| Sodium.....        | 2,3 g.             |
| Alcool absolu..... | 4,6 g.             |
| Ether anhydre..... | 50 cm <sup>3</sup> |

On refroidit à — 15° et ajoute en une fois la solution refroidie à — 10°, de :

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| Ester phénylacétylsalicylique ..... | 28 g.               |
| Formiate d'éthyle.....              | 10 g.               |
| Ether anhydre.....                  | 200 cm <sup>3</sup> |

On observe une dissolution lente de l'éthylate et la solution étherée prend une coloration brune. Après un séjour de 24 heures à la température ordinaire, il reste une petite quantité de solide non entré en solution. On essore et la solution étherée et décomposée avec une solution froide d'acide sulfurique à 10 0/0. On décante et lave à l'eau. Par évaporation de l'éther, on recueille 28 g. d'huile donnant avec le perchlorure de fer une forte coloration bleue. On distille dans le vide et on recueille entre 65-79°/0,4 mm. un distillat composé d'un mélange de phénylformylacétate d'éthyle et de salicylate d'éthyle. On arrête à ce moment la distillation car il se produit un commencement de décomposition. Le résidu brun donne une coloration verte foncée avec le perchlorure de fer et est partiellement soluble dans la soude diluée. En raison de ces faits, nous pensons qu'il est composé par du phénylformylacétate de salicylate d'éthyle indistillable.

#### 4. — CONDENSATION DE LA N.PHÉNYLACÉTYL-*p*.-ANISIDINE AVEC LE FORMIATE D'ÉTHYLE EN PRÉSENCE D'ÉTHYLATE DE SODIUM.

Il nous a paru intéressant de vérifier si nous obtiendrions des résultats analogues aux précédents avec un amide. Nous avons effectué nos essais avec la N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine, ayant eu l'occasion de préparer ce produit au cours de nos recherches.

##### A. — Préparation de la N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine.

On condense le chlorure de phénylacétyle avec la *p*.-anisidine en employant la *p*.-anisidine comme agent de fixation de l'acide chlorhydrique formé.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                |                     |
|--------------------------------|---------------------|
| <i>p</i> .-Anisidine.....      | 42 g.               |
| Chlorure de phénylacétyle..... | 26 g.               |
| Ether anhydre.....             | 150 cm <sup>3</sup> |

On dissout la *p*.-anisidine dans l'éther et refroidit à 0°. On ajoute alors goutte à goutte le chlorure d'acide. La réaction est très violente et il se précipite un solide. Le chlorure d'acide étant ajouté, on abandonne pendant 1 heure à la température ordinaire. On essore et le solide, mélange de N.-phénylacétyl- et chlorhydrate de *p*.-anisidine, est épuisé à l'eau chaude. On élimine ainsi le chlorhydrate de *p*.-anisidine. Le résidu de ce traitement est recristallisé dans l'alcool : F° 121°5. La solution étherée est évaporée et le résidu est recristallisé à deux reprises dans l'alcool, on sépare encore une petite quantité de solide fondant à 121°5.

Dosage d'azote. — s : 0,3000 ; N : 15.1 cm<sup>3</sup> (13°) ; p : 753,3 (17°). Trouvé : M = 5,85. Calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>CH<sub>2</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub> ; N : 5,81.

La N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine est un solide blanc F. 121°5, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther et l'alcool, soluble à chaud dans l'alcool.

*B. — Condensation de la N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium.*

La N. phénylacétyl-*p*.-anisidine est très peu soluble dans l'éther à la température (— 15°) à laquelle nous avons effectué nos condensations. Elle est un peu plus soluble dans le formiate d'éthyle. Nous avons donc employé une solution de l'amide dans l'ester formique. Le grand excès d'ester formique employé nous a amené à augmenter la proportion d'éthylate de sodium par rapport à l'amide.

On opère sur les quantités suivantes :

|                                           |                    |
|-------------------------------------------|--------------------|
| Sodium .....                              | 5 g.               |
| Alcool absolu.....                        | 10 g.              |
| Ether anhydre .....                       | 30 cm <sup>3</sup> |
| N-phénylacétyl- <i>p</i> -anisidine ..... | 24 g.              |
| Formiate d'éthyle.....                    | 300 g.             |

On prépare l'éthylate de sodium en milieu étheré et après refroidissement à — 15° on ajoute en une fois la solution, refroidie à — 10°, de l'amide dans l'ester formique.

On abandonne pendant 24 heures à la température ordinaire, décompose par l'acide sulfurique dilué froid et décante. La couche étherée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de magnésium. On chasse l'éther et l'ester formique dans le vide en chauffant à 40°.

Il reste un résidu solide donnant avec le perchlorure de fer, en présence d'alcool, une très faible coloration vert-bleuté. Par des recristallisations fractionnées dans l'alcool, on recueille d'une part de la N.-phénylacétyl-*p*.-anisidine inchangée et, d'autre part, une très petite quantité d'huile colorant fortement avec le perchlorure de fer en vert-bleuté.

Cette huile donne un miroir d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal et précipite Cu<sub>2</sub>O de la liqueur de Fehling. On peut donc conclure à la formation d'une faible quantité de phénylformylacétate d'éthyle ou de *p*.-anisidine.

Nous n'avons pas isolé dans cet essai la moindre trace de *p*.-anisidine.

*En résumé*, dans le cas des esters de l'acide phénylacétique avec des alcools ou des phénols, il y a libération de l'alcool ou du phénol, tandis que dans le cas de l'amide phénylacétique, il ne se forme pas d'amine libre (*p*.anisidine).

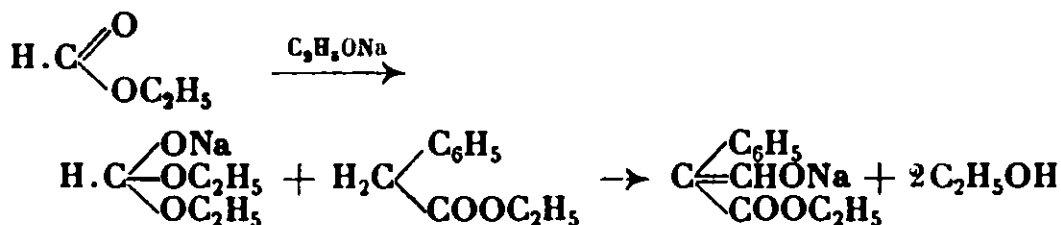
Nous ne pouvons généraliser, n'ayant travaillé que sur un seul terme par série. Nous pensons, et ceci à cause de la formation de deux esters phénylformylacétiques, au cours de la condensation du phénylacétate avec le formiate d'éthyle, qu'il y a lieu d'expliquer la formation de l'alcool ou du phénol par la suite des réactions suivantes :

1. — Echange des radicaux, sous l'action de l'éthylate de sodium, entre l'ester formique et l'ester phénylacétique :

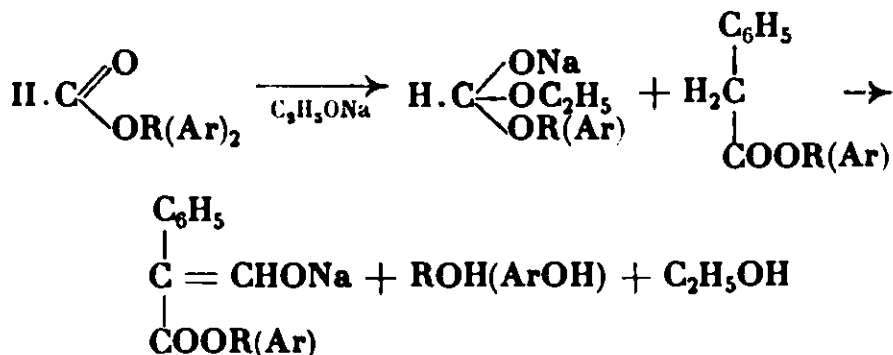




2. — a) Condensation du formiate d'éthyle et du phényl-acétate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium suivant le mécanisme normal avec formation de phénylformylacétate d'éthyle et libération d'alcool éthylique ;



b) Condensation du formiate de R (Ar) et du phénylacétate de R (Ar) en présence d'éthylate de sodium, suivant le même mécanisme, avec formation de phénylformylacétate de R (Ar) et libération d'alcool éthylique et de ROH (ArOH) :



Il n'est pas exclu que le mécanisme soit plus compliqué que celui que nous imaginons. Notamment, la première phase (1) pourrait s'établir en liaison intime avec la deuxième (2) et en dépendre dans ce cas.

À ce sujet, il eût été indiqué d'essayer l'action de l'éthylate sur un mélange d'esters autres que ceux pouvant donner des produits de condensation, par exemple sur un mélange de formiate d'éthyle et de benzoate de benzyle.

Il ne nous a pas été possible d'entreprendre une telle étude.

(Laboratoire de Recherches  
de Chimie Organique P. C. B. de la Sorbonne.)

## N° 13. — Sur les phtaléines. I.; par M. BUU-HOÏ.

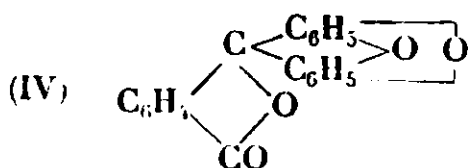
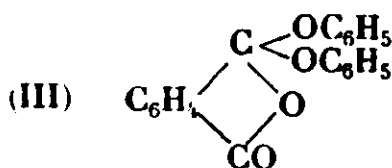
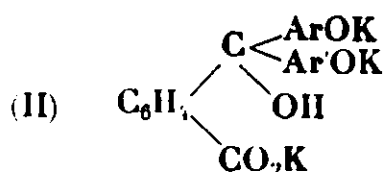
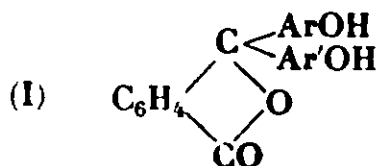
(23.5.1940.)

Les théories récemment proposées pour expliquer la coloration des phtaléines en milieu alcalin, sont discutées à la lumière de quelques règles générales qui peuvent être tirées de la chimie des phtaléines. La confrontation de ces théories avec les résultats de l'expérience conduit à les rejeter comme expliquant insuffisamment les faits, et à admettre au contraire, provisoirement tout au moins, la théorie quinonidique classique de Bernthsen et de Friedländer, complétée par l'hypothèse d'une interaction particulière entre le groupement quinonique et le radical dialcoylaminé, ou l'hydroxyle phénolique nécessairement présent dans la molécule.

Un des grands problèmes auxquels doit faire face la Chimie physique actuelle est la question des relations entre la couleur et la structure des substances organiques.

Bien que les phtaléines occupent une place importante parmi les matières colorantes, et que, de ce fait, de nombreuses recherches leurs aient été consacrées, les phénomènes de coloration intense et de décoloration que ces curieuses substances présentent au contact des alcalis sont longtemps restés mystérieux ou mal expliqués.

Ce n'est que dans ces dernières années que des contributions décisives ont été apportées, en ce qui concerne le premier problème que posent les phtaléines, à savoir la constitution des formes incolores ou très peu colorées que présentent ces substances en milieu neutre et en milieu fortement alcalin. Les études spectrales faites par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas (1) sur les phtaléines symétriques, et par M. Lin-che-Kin (2) sur les phtaléines dissymétriques, les mesures d'hydrogène mobile faites par ce dernier auteur, ont montré qu'en milieu neutre, elles possèdent la structure lactonique (I) qui leur avait déjà été assignée autrefois par A. von Baeyer. Dans les solutions concentrées d'alcalis, le carboxyle, ainsi que tous les hydroxyles phénoliques présents dans la molécule se trouvent salifiés : c'est la structure (II) qui apparaît. Voilà donc écartées des structures telles que celles proposées par B. Oddo (3) (III) et (IV).



Il reste maintenant à préciser la constitution de ces formes intensément colorées que présentent les phthaléines en solution dans les alcalis dilués. Beaucoup d'hypothèses ont été faites touchant ce phénomène. Elles sont exposées notamment dans deux monographies : celle de M. Lin-che-Kin et celle de MM. H. Bressets et Ph. Halton (4), auxquelles nous renvoyons le lecteur.

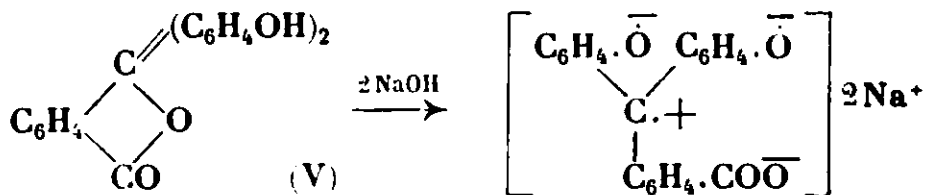
Notons seulement que certains chimistes admettent que la forme colorée est un disel alcalin, alors que les autres prétendent au contraire qu'il s'agit d'un ion monobasique. Le fait très peu remarqué jusqu'ici, que les solutions de carbonates alcalins suffisent à provoquer la transposition, montre qu'il est fort probable que c'est le monosel correspondant à la saturation du carboxyle, qui est en cause.

C'est Bernthsen, puis P. Friedländer (5) qui, les premiers, ont expliqué l'apparition de la couleur chez la phénolphtaléine par une transposition quinonique :



Mais, si vraisemblable que soit cette transposition, elle ne suffit pas à elle seule à rendre compte du phénomène ; comme l'a remarqué R. Wizinger (6), l'éther quinoidique de la phénolphtaléine est seulement jaune orange, alors que cette phthaléine est rouge foncé en milieu alcalin. La transposition quinonique est donc une condition nécessaire mais non suffisante de ce changement extraordinaire de couleur. Wizinger a essayé de faire entrer le cas des phthaléines dans le cadre de sa théorie générale de « l'atome de carbone central, coordinativement non saturé, fonctionnant comme chromophore ».

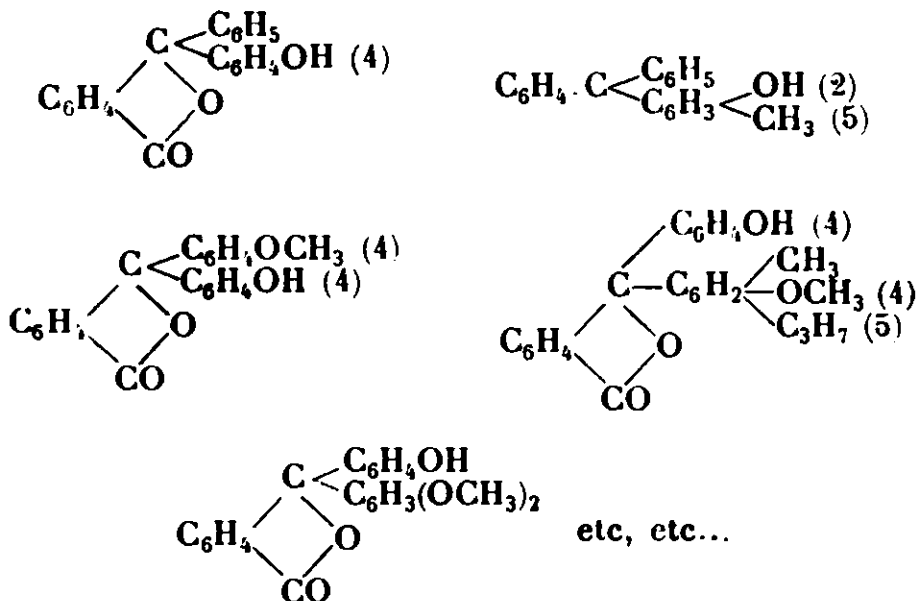
D'après cet auteur, la phénolphtaléine est normalement incolore, car c'est une lactone du triphénylcarbinol dihydroxylé, dont l'atome de carbone central est coordinativement saturé. En présence des alcalis, il y a formation de phénolates : il apparaît des chromophores  $[\text{O}^-]$  électronégatifs, et ceux-ci polarisent si fortement l'atome de carbone central que celui-ci s'ionise et devient coordinativement non saturé (forme carbénium) :



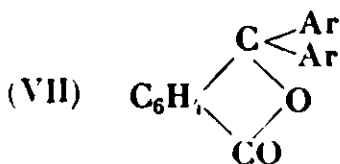
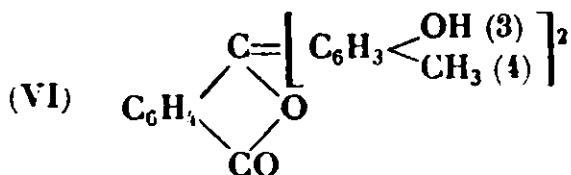
« La question du changement de couleur des indicateurs », écrit Wizinger, « est donc aujourd'hui expliquée d'une manière satisfaisante ».

Si séduisante que soit cette théorie pour l'esprit, nous ne pouvons malheureusement pas l'adopter, car elle contredit l'expérience chimique en plusieurs points (7), et particulièrement en ce qui concerne les phthaléines.

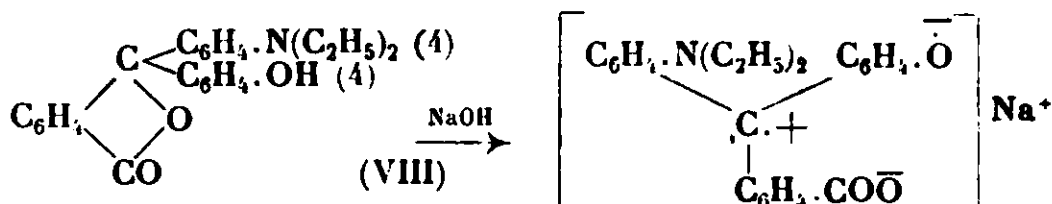
Tout d'abord, elle suppose que des fonctions phénoliques normales (non activées par des substituants électronégatifs) se salifient complètement dans les solutions de carbonate de sodium, ce qui est peu probable. En outre, elle ne peut expliquer par exemple pourquoi les diphenylphthalides substitués monophénoliques tels que ceux mentionnés ci-dessous restent incolores au contact des alcalis :



Il ne manque pourtant à ces combinaisons aucun des éléments invoqués par la théorie de Dilthey et Wizinger pour l'apparition d'une absorption intense dans le visible, en milieu alcalin : présence d'hydroxyles phénoliques rendant possible la formation de phénolates tout comme chez les phtaléines, présence d'auxochromes  $\text{OCH}_3$ , qui devraient rendre le carbone triphénylméthanique central fortement positif, donc apte à donner des ions carbénium fortement colorés. Et, si on exige absolument la présence de deux chromophores  $[\text{O}^-]$  électronégatifs, on ne comprendrait pas pourquoi le dimétadioxyditolylphtalide (VI) de von Baeyer ne donne aucune coloration avec les alcalis. D'ailleurs, les mesures d'absorption (forme, position et intensité des bandes) faites par M. Lin-che-Kin sur les formes quinoniques de la phénolthymolphtaléine d'une part, de la résorcinethymolphtaléine et de la thymolpyrocathéchinephtaléine d'autre part, montrent que l'influence du nombre des HO n'a pas le sens additif que lui prête la théorie de Dilthey et Wizinger. Pour que la coloration apparaisse, il faut et il suffit que, dans la molécule d'un diphenylphtalide (VII), on introduise deux HO sur les radicaux Ar, à condition que ces deux substituants ne soient pas tous les deux placés en position méta.



Dans le même ordre d'idées, signalons que les phtaléines amphotères, à la fois hydroxylées et dialcoylaminées donnent lieu aux mêmes remarques : pour qu'il y ait coloration, il faut et il suffit que dans les noyaux Ar, coexistent une fonction phénol et une fonction dialcoylamine. En milieu alcalin, la formule qu'on devrait assigner à la forme colorée de la diéthylanilinephénolphtaléine, par exemple, serait, si l'on s'en tenait aux idées de Dilthey et Wizinger, celle d'un ion monobasique (VIII) :

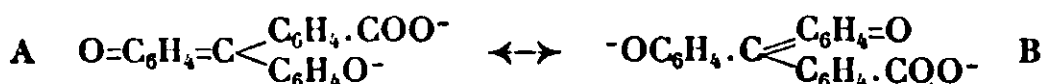


Dans ces conditions, nous sommes en présence d'un seul chromophore électronégatif, le groupement  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  ne pouvant être ionisé, et jouant seulement le rôle d'un auxochrome « positif ». La coloration d'un tel ion devrait être moindre que celle d'une dihydroxyphtaléine correspondante : or, l'expérience montre que c'est précisément le contraire. En milieu alcalin, la phénolphtaléine est rouge, et la phénoldiéthylanilinephtaléine, bleue violacée ; la phénolthymolphtaléine est violacée alors que la thymoldiéthylanilinephtaléine est bleue ; la phénolrésorcinephtaléine est rouge tandis que la résorcinediéthylanilinephtaléine est violette (8).

Voilà quelques faits qui nous ont amené à rejeter la théorie de Dilthey et Wizinger.

Bien qu'il ne soit pas douteux que la mécanique quantique puisse apporter une contribution importante au problème des phtaléines, nous ne pouvons pas non plus accepter la théorie soutenue dans ce sens par C. R. Bury (9).

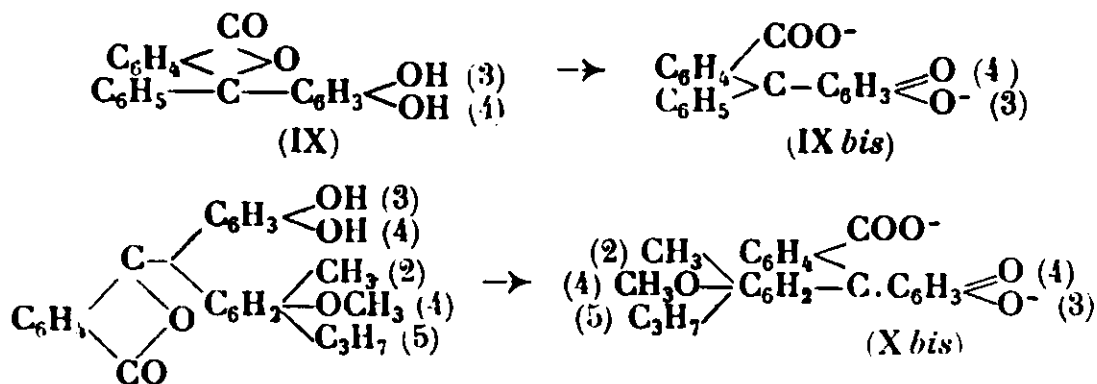
Pour expliquer la coloration de certains dérivés du triphénylméthane, A. von Baeyer avait déjà été amené à supposer que la couleur de ces composés était due à l'oscillation d'un atome entre deux noyaux benzéniques. Par exemple, l'oscillation d'un atome de sodium dans la molécule de benzaurine sodée provoquerait des « vibrations rythmiques de l'éther » d'où la coloration de ce produit. Bury reprend ces idées en admettant non plus une oscillation atomique peu conforme aux idées actuelles, mais un phénomène de « résonance » (selon le sens que L. Pauling donne à ce mot), entre les différentes structures électroniques mésomères qui participent à la représentation d'une molécule. La couleur de la phénolphtaléine en milieu alcalin est due à la résonance entre les deux configurations d'énergies égales que prend l'ion bibasique alcalin :



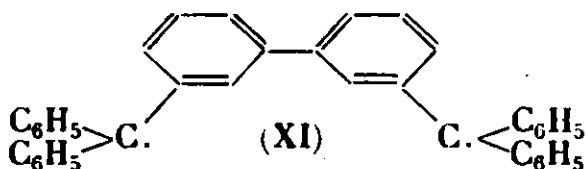
On retrouve ainsi, exprimée en termes de la Mécanique quantique, la théorie dynamique de von Baeyer.

Mais, comme on le voit, cette explication suppose tout d'abord

que la forme colorée est un ion bibasique, ce qui est peu probable. En outre, elle ne rend pas compte des propriétés de certaines phthaléines, qui, comme la benzène-pyrocatechine-phthaléine (IX) ou la (méthyl-4-thymol)-pyrocatechine-phthaléine, sont fortement colorées en présence des alcalis. Or, les ions de ces composés ne peuvent prendre qu'une seule configuration quinoidique (IX *bis* et X *bis*):



l'existence d'états métaquinoidiques permettant la résonance, étant exclue du fait que la métadioxyditolylphthalide déjà signalée est incolore au contact des alcalis. On peut rapprocher ce cas de celui du carbure de Schlenk (XI), qui est paramagnétique (10) par suite d'une impossibilité analogue de compensation quinoidique :



Ceci nous permet, en passant, de réfuter l'assertion de R. C. Gibbs et C. V. Shapiro (11) sur l'existence de structures métaquinoniques chez les hydroquinonephthaléines déduite de mesures d'absorption.

En résumé, l'échec de toutes les théories qui ont été exposées plus haut nous oblige à admettre l'hypothèse d'une transposition quinonique chez les phthaléines, et, de plus, une interaction particulière entre la portion quinoidique de la molécule, et l'hydroxyle phénolique ou le radical dialcoylaminé. Cette liaison peut avoir lieu, non seulement à l'intérieur de la molécule, mais également entre deux molécules voisines, comme le prouve la coloration des phthaléines dihydroxylées genre benzène-pyrocatechine-phthaléine ou benzènehydroquinonephthaléine, dont l'un des OH est en méta. Mais la nature réelle de cette interaction, qu'elle soit méridionnaire ou déformation des angles de valence, ne pourra être indiquée avec certitude avant que ne soit résolu le problème général des combinaisons moléculaires organiques.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M<sup>re</sup> P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 5, 1135.  
 (2) LIN-CHIE-KIN, *Ann. Chim.*, 1940.

- (3) BERNARDO ODO, *Gazz. Chim. Italiana*. 1912, 42. 41, 204.
- (4) H. BRESSETS et Ph. HALTON, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123. 1291.
- (5) F. PRIEDLÄNDER, *Ber.*, 1893, 26, 172.
- (6) R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe* (Berlin et Bonn, 1933), p. 60.
- (7) Voir également les critiques de : M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1938 206, 1656 et MORTON et WOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 51, 2902.
- (8) Recherches inédites.
- (9) C. R. BURY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2115.
- (10) E. MÜLLER, J. MÜLLER-RODLOFF et BUNGE, *Ann.*, 1935, 620, 235.
- (11) R. C. GIBBS et C. V. SHAPIRO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 1772.

#### N° 14. — Ethors et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique; par Alexandre HALASZ (1<sup>er</sup> mémoire).

(27.8.1940.)

Nous présentons et discutons les diverses méthodes de préparation des monoéthers du glycol. Ces monoéthers sont ensuite spécialement étudiés au point de vue de leur transformation en aldéhydes correspondants par oxydation.

##### *Notions préliminaires.*

Déjà dans de nombreuses publications, Sabetay puis Palfray-Sabetay et leurs élèves ont fait connaître un certain nombre d'aldéhydes à fonction éther-oxyde.

Nous nous sommes proposé de prendre la suite de ces recherches. En effet, la fonction aldéhyde présente un objet d'étude de très grande importance, rien qu'au point de vue purement chimique. En outre, au point de vue technique, on sait l'importance croissante que prend, dans l'industrie de la parfumerie par exemple, l'introduction de nouveaux corps odorants et, par conséquent, en particulier, de corps à fonction aldéhydique. Comme, par ailleurs, la fonction éther-oxyde est elle-même souvent intéressante par son odeur ou par les nuances qu'elle introduit, la question s'est posée de savoir comment varieraient l'odeur ainsi que les autres propriétés de la molécule, si on introduisait les fonctions éther-oxyde ou ester dans une molécule à fonction aldéhydique.

##### *A. — Éthers de l'aldéhyde glycolique.*

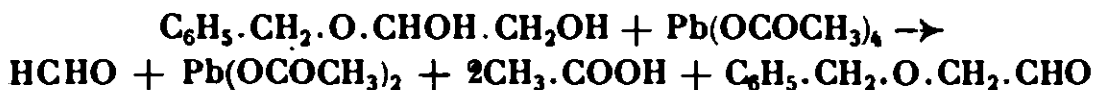
C'est pour répondre à ces questions que, dès 1929, S. Sabetay (1) avait entrepris l'étude des aldéhydes à fonction éther-oxyde sur le carbone en  $\alpha$ , du type  $RO-CH_2-CHO$ . Sa méthode consiste à condenser le bromacétal avec un alcool sodé et hydrolyser ensuite l'acétal obtenu, pour libérer l'aldéhyde.

(1) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1161. — S. SABETAY et D. MIRA, *C. R.*, 1932, 194, 617. — HOUBIGANT et S. SABETAY, Brev. français 87.584 et Appendice 673.379.

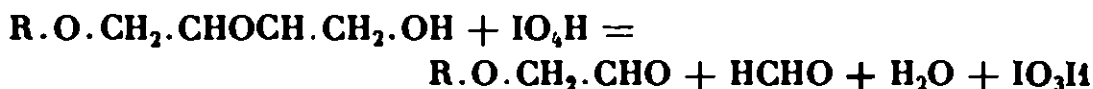


Ces premiers essais ont ensuite été complétés, systématisés et étendus à un grand nombre d'autres alcools, par L. Palfray, S. Sabetay et M. Rothbart (2). Les oxyaldéhydes obtenus possédaient des propriétés intéressantes au point de vue odeur. Mais, l'hydrolyse de l'acétal se révélait assez délicate; l'éther-oxyde sel coupant facilement dans certains cas. Il y avait donc lieu de chercher si d'autres méthodes ne pourraient pas conduire à l'obtention de ces oxyaldéhydes.

M<sup>me</sup> S. Sabetsy (3) chercha à les préparer en oxydant, en milieu homogène, les éther-oxydes du glycérol, par le réactif de Criègee (tétracétate de plomb); elle a ainsi préparé le benzyloxyéthanal.



Vu la difficulté de trouver un solvant convenable pour opérer en milieu homogène, L. Palfray et M<sup>me</sup> S. Sabetay (4) réalisèrent plus tard la même oxydation en milieu hétérogène (aqueux), l'effectuant par le periodate de potassium en présence d'un émulsifiant, le « gardinol ».



Cherchant à trouver une méthode plus générale, nous avons pensé qu'on obtiendrait peut-être plus facilement ces oxyaldéhydes en partant des alcools correspondants, qui ne sont pas autre chose que les monoesters du glycol et transformant ensuite, ces alcools en aldéhydes par simple oxydation (résultat déjà atteint pour les deux premiers termes par N. L. Drake (5) et collaborateurs ainsi que par R. Ghos (6)).

Ce sont les essais d'obtention de ces sortes d'alcools et de passage aux aldéhydes correspondants qui font l'objet du présent travail.

Tout naturellement, les nouveaux alcools ainsi préparés et leurs principaux dérivés feront l'objet d'une étude détaillée touchant leurs propriétés chimiques et leur odeur.

### B. — Monoéthers du glycol.

Les alcoxyéthanols de formule  $\text{R.O.CH}_2\text{.CH}_2\text{.OH}$ , qui présentent un intérêt industriel considérable (utilisés surtout comme solvants)

(2) L. PALFRAY, S. SABETAY et M. ROTBART, *C. R.*, 1933, 196, 1508. — M. ROTBART, *C. R.*, 1933, 196, 2013; 1933, 197, 1225; *Ann. Chim.*, 1934, 22, 439.

(3) M<sup>me</sup> S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 5, 1744.

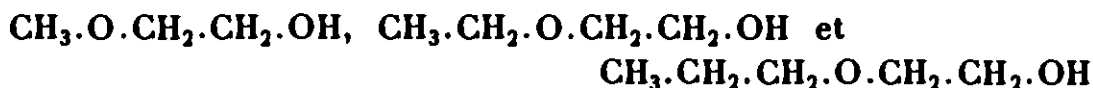
(4) L. PALFRAY et M<sup>me</sup> S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 951.

(5) N. L. DRAKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 73.

(6) R. GHOS, *J. Ind. Chem. Soc.*, 1936, 13, 323.



principalement dans leurs termes inférieurs, sont connus depuis 1903. Les premiers termes, notamment :



ont été préparés par H. Palomaa (7) par action d'un iodure d'alcoyle sur le glycolate de sodium au sein d'un excès de glycol. Depuis, de nombreux termes supérieurs furent préparés également par la même voie et aussi par d'autres méthodes, comme nous allons le voir en les présentant dans leurs termes essentiels.

1° *A partir de l'oxyde d'éthylène.* — On chauffe le monoalcool et l'oxyde d'éthylène en présence d'un catalyseur de déshydratation. On peut utiliser comme catalyseur un acide fort ou un de ses sels acides. Ainsi I. G. Farben Ind. A. G. (Br. all. 580.075) chauffe un alcool, contenant moins de 4 0/0 d'eau, avec de l'oxyde d'éthylène, en présence d'une petite proportion d'un acide fort.

P. Zimakov et A. Chourakov (8) obtiennent l'éther monoéthylique du glycol, en chauffant à l'autoclave un mélange d'une partie d'oxyde d'éthylène et de 8 parties d'alcool absolu, additionné de 1 0/0 d'acide sulfurique, ou de sulfate acide de sodium. La durée de contact varie en raison inverse de la température, ainsi il faut maintenir la température à 100° pendant 7 à 8 heures, ou à 150° pendant 4 ou 5 heures, ou à 200° pendant 3 heures. Si au lieu d'alcool anhydre on utilise de l'alcool à 95 0/0, on obtient 35 à 40 0/0 d'éther monoéthylique du glycol, 55 à 60 0/0 de glycol et 0,5 0/0 d'éther monoéthylique du diéthylène-glycol. L'eau contenue dans l'alcool est entièrement absorbée par la formation du glycol.

Au lieu d'un sulfate acide on peut, suivant un brevet de l'Imp. Chem. Ltd., utiliser, comme catalyseur, du sulfate neutre de zinc, de nickel ou de chrome. (Br. ang. 322.037, 1928). (Br. am. 1.774.089, 1930). (Br. fr. 684.126, 1929).

On peut également, à la place de l'halogénure, employer un sulfate d'alcoyle tel que le sulfate neutre d'éthyle (Br. am. 1.882.564, 1932).

L'I. G. Farben a breveté l'emploi comme catalyseur d'hydrosilicates actifs (Br. ail. 558.646, 1930).

The Distillers Co. Ltd. effectue la condensation de l'oxyde d'éthylène et de l'alcool en présence d'une amine telle que la triméthylamine (Br. ang. 467.228, 1937).

Le phénoxyéthanol a été préparé par H. Beitner (9) en chauffant, en tube scellé, à 150°, du phénol avec l'oxyde d'éthylène.

W. B. Bentley, E. Haworth et W. H. Perkin (10) ont préparé un certain nombre d'alcoxyéthanol à poids moléculaire élevé, dérivant du carvacrol, thymol, et autres phénols au moyen de l'oxyde

(7) H. PALOMAA, *Ber.*, 1903, 35, 3300.

(8) P. ZIMAKOV et A. CHOURAKOV, *J. Chim. Ind. Org. U. R. S. S.*, 1936, 1, 329.

(9) H. REITNER, *Monatsh.*, 1894, 15, 674.

(10) W. B. BENTLEY, E. HAWORTH et W. H. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1896, 69, 164.

d'éthylène. D. R. Boyd et E. R. Marie (11) ont utilisé la même technique.

2° *A partir de la chlorhydrine du glycol.* — Suivant un brevet de la Carbide and Carbon Chem. Corp. (Br. am. 1.774.189, 1936), on obtient l'éther monoéthylique du glycol en traitant par la soude un mélange de chlorhydrine du glycol et de sulfate neutre d'éthyle.

D'autre part, on peut préparer les éthers du glycol en faisant réagir, à chaud, la chlorhydrine du glycol sur un alcool sodé ou un phénol sodé. Ainsi R. E. Rindfusz (12) a préparé le phényloxyéthanol en faisant réagir la chlorhydrine du glycol sur le phénol sodé.

3° *A partir du glycol.* — Carbide and Carbon Corp. prépare (Br. amér. 1.774.189, 1936) des éthers tertiaires du glycol en condensant ce dernier avec des hydrocarbures éthyléniques tertiaires, en présence d'acide sulfurique.

La Société E. I. du Pont de Nemours et Cie (Br. am. 1.979.144 et 1.979.145, 1935) fabrique les éthers naphtyliques du glycol en chauffant celui-ci, à environ 120° avec les naphtolates de sodium, en présence d'acide sulfurique.

La Société Henkel et Co (Br. fr. 768.554, 1934) prépare des éthers en chauffant le glycol avec les chlorures d'alcoyle dérivant des alcools laurique, myristique, cétylique ou oléique et aussi des alcools obtenus par réduction de la colophane ou des acides naphéniques.

Si les alcoxyéthauols dérivés des phénols sont nombreux, au contraire ceux qui dérivent des alcools à poids moléculaire un peu élevé sont rares. (La plupart des alcoxyéthauols mentionnés dans les brevets n'ont même pas été décrits d'une façon complète). S. Danilov, V. Dryaknituva, O. Manokhiva (13) exposent la préparation du benzyloxyéthanol, mais rien de plus. (Ce benzyloxyéthanol a été récemment mis sur le marché sous le nom breveté de « benzyl cellosolve », par la Société américaine Carbide and Carbon).

Nous bornons nos citations à ce que nous avons trouvé de plus important parmi les méthodes et brevets se rapportant à notre sujet. La littérature, en ce qui les concerne, est tellement abondante que nous ne pouvons songer à la reproduire ici. Pour plus de développements, on pourra d'ailleurs consulter un article de Y. Mayor, paru dans la *Revue de Chimie Industrielle*, 1939, 48, 136.

Nous exposerons, dans la partie expérimentale, la préparation de quelques nouveaux alcools de cette série.

### C. — Monoesters du glycol.

Les monoesters du glycol de formule  $R.CO_2.H_2C.CH_2.OH$ , qui présentent actuellement un assez gros intérêt pratique, sont connus depuis les travaux de A. Henninger (14) qui a obtenu le formiate

(11) D. R. BOYD et E. R. MARLE, *J. Chem. Soc.*, 1914, 105, 2136.

(12) R. E. RINDFUSZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, 41, 68.

(13) S. DANILOV, V. DRYAKHNITUVA, O. MANOKHIVA, *Rev. Gen. Mat. Plast.*, 1934, 10, 364.

(14) A. HENNINGER, *Ber.*, 1874, 7, 263.

en chauffant ensemble *le glycol et l'acide formique*. Actuellement il y a plusieurs méthodes utilisées pour la fabrication de ces esters.

1° *Estérification directe du glycol par l'acide*. — On peut opérer en présence d'un déshydratant ou bien remplacer l'acide par son anhydride. Il se forme en général le diester qu'on doit ensuite saponifier partiellement pour arriver au monoester (15). Par exemple Baeyer et Cie prépare ainsi le monophénylacétate et le monocinnamate du glycol en présence d'acide sulfurique (Br. ail. 235.237, 1911 et 248.255, 1912).

L'I. G. Farben Ind. A. G. prépare les esters d'acides gras du glycol en faisant réagir ensemble *l'acide et le glycol*, sous pression réduite, dans une chambre de réaction tubulaire, où la température va en augmentant pour atteindre le point d'ébullition du constituant le plus volatil (Br. ail. 548.370, 1928).

2° *Action de la chlorhydrine du glycol sur un sel de l'acide*. — C'est ainsi, par exemple, que Baeyer et Cie prépare le monobenzoate du glycol (Br. ail. 245.532, 1912).

3° *A partir de l'oxyde d'éthylène*. — Les monoesters du glycol prennent naissance lorsqu'on fait réagir un acide sur l'oxyde d'éthylène. Cette méthode marche très bien surtout avec les acides à bas poids moléculaire et plusieurs brevets ont été pris à ce sujet (Br. am. 1.990.149, 1935). — Remarquons du reste qu'elle est tout à fait analogue à celle qui obtient les alcoxyéthanol par condensation des alcools avec le même oxyde d'éthylène.

#### D. — *Esters de l'aldéhyde glycolique.*

Etant donné que les éthers du glycol et de l'aldéhyde glycolique, ainsi que les monoesters du glycol sont connus en assez grand nombre, tandis que les esters de l'aldéhyde glycolique sont, à notre connaissance, totalement inconnus, nous nous sommes proposé d'en préparer quelques-uns et de comparer leurs propriétés avec celle du glycol.

Le travail que nous allons exposer, a été effectué dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut Catholique de Paris, grâce aux encouragements, à l'appui, aux conseils et à la bienveillance de M. le professeur chanoine L. Palfray. Nous sommes heureux de pouvoir lui exprimer ici toute notre reconnaissance.

Nous adressons aussi nos remerciements sincères à M. S. Sabetay pour l'aide et la bienveillance qu'il a toujours témoignées à notre égard.

Nous tenons à remercier notre camarade de laboratoire M. Santiago Bovira qui nous a prêté son concours pour compléter ce travail.

(15) M. LOURENÇO, *C. R.*, 1860, 50, 91; *Ann.*, 1860, 114, 122.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

I. — *Alcoxyéthanol* ( $R.O.CH_2.CH_2OH$ )  
où R représente un reste alcoyle ou aryle,A. — *Préparations.*

Devant reprendre, pour en compléter la description, quelques alcools de ce type déjà connus, où le radical R était un reste aryle ou arylaliphatique (tels que le phénoxyéthanol, benzyloxyéthanol, phénétioxyéthanol, phénylpropoxyéthanol et lauryloxyéthanol) nous avons tout naturellement commenté par ce groupe pour détailler, dans un paragraphe à part, la préparation d'un alcoxyéthanol à radical aliphatique donné à titre d'exemple : le lauryloxyéthanol.

§ 1. *Radical aryle ou arylaliphatique.*a) *Phénoxyéthanol* ( $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.OH$ ) ( $C_8H_{10}O_2$ ).

Cet alcool a été déjà mentionné par Reinner (16) qui l'a préparé pour la première fois; les constantes données par cet auteur ont été complétées par R. E. Rindfus (17). Mais nous avons repris sa préparation en vue de nos essais d'oxydation.

Voici le mode opératoire ; on prend une demi-molécule de phénol, on ajoute ensuite une quantité correspondante de potasse et un peu d'eau pour favoriser la dissolution. On laisse sur bain-marie pour concentrer la solution, puis on ajoute un peu de cuivre en poudre comme catalyseur. Ensuite, par petites portions et tout en agitant, on introduit la chlorhydrine du glycol. La réaction est très violente. Toute la chlorhydrine ayant été introduite, on chauffe une demi-heure au bain de sable. On laisse refroidir, puis ajoute de l'eau pour dissoudre le sel formé, ainsi que le glycol en excès et décante le liquide qui se sépare. On le lave minutieusement à l'eau, puis on le sèche sur sulfate de sodium, filtre et distille. On obtient ainsi, avec un rendement de 80 0/0, le phénoxyéthanol. Les constantes du phénoxyéthanol sont :

$$Eb_{15} : 134-135^{\circ} \quad d_4^{20} = 1,1020 \quad n_D^{20} = 1,5340$$

Pour le caractériser par un dérivé solide, nous avons préparé l'allophanate. Pour cela, au sein du benzène anhydre, on triture l'alcool avec le chlorure d'allophanyle pulvérisé. On laisse reposer ensuite pendant 24 heures. Après quoi on ajoute de l'eau pour détruire l'excès de chlorure et on fait recristalliser, à plusieurs reprises, dans l'alcool, le produit essoré.  $F. = 123^{\circ}$ .

Analyse (Kjeldahl). Subst. : 0 g. 1832 ;  $SO_4H_2/10 = 0,101$  : 18 cm<sup>3</sup>

N Trouvé 14,12      Calculé pour  $C_{10}H_{12}O_4N_2$  : 14,29

(16) H. REITNER, *Monatsh.*, 1894, 15, 674.

(17) R. E. RINDFUS, *J. Chem. Soc.*, 1919, 41, 68.

b) *Benzyloxyéthanol* :  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH (C_9H_{12}O_2)$ .

Cet alcool lai aussi était déjà connu (18), par conséquent nous nous contenterons de résumer, en quelques mots, sa préparation : On fait réagir pendant plusieurs heures le chlorure de benzyle sur le glycolate de potassium dissous au sein d'un excès de glycol. On ajoute ensuite de l'eau et extrait à l'éther. On chasse ensuite l'éther et rectifie le produit. On obtient, avec 90 0/0 de rendement, le benzyloxyéthanol. Ses constantes sont :

$$Eb_{17} : 137-138^\circ \quad d_4^{20} = 1,0640 \quad n_D^{20} = 1,5233$$

Nous avons caractérisé cet alcool par quelques dérivés qui, à notre connaissance, n'avaient pas encore été mentionnés.

1° *Acétate* ( $C_{11}H_{14}O_3$ ).

Nous avons utilisé la méthode à l'anhydride acétique, en présence de pyridine.

Dans un ballon, surmonté d'une ampoule à brome, on met 10 g. de benzyloxyéthanol et 12 g. de pyridine. A l'aide de l'ampoule à brome, on verse ensuite, goutte à goutte, 12 g. d'anhydride acétique, en refroidissant le ballon sous un courant d'eau.

On chauffe alors sur bain-marle pendant 2 h. 1/2 à 3 h. Puis on ajoute de l'eau et chauffe pendant 1/4 d'heure pour détruire l'anhydride acétique en excès, enfin on extrait à l'éther, neutralise au carbonate de sodium et distille. On obtient l'acétate avec un rendement presque quantitatif. C'est un liquide à odeur fruitée, très agréable, rappelant celle de l'acétate de benzyle. Voici ses constantes :

$$Eb_{15} : 145-146^\circ \quad d_4^{18} = 1,0723 \quad n_D^{17} = 1,4979$$

$$R_D \quad Tr. \quad 52,80 \quad \text{Calc.} \quad 52,80$$

$$\text{Indice de saponification : Subst. : 1 g. 0033}$$

$$KOH(0 = 0,492) : 11 \text{ cm}^3 \quad I. S. Tr. 287 \quad \text{Calculé pour } C_{11}H_{14}O_3 : 288,5$$

2° *Allophanate* ( $C_{11}H_{14}O_4N_2$ )

Nous avons tenu à caractériser encore cet alcool par son allophanate qui en facilitera aussi l'identification. L'allophanate a été préparé de la même façon que celui du phénoxyéthanol. Il cristallise dans l'alcool. Il se présente sous forme de petites paillettes qui fondent (Maquenne) à  $156^\circ$ .

$$\text{Analyse (Kjeldahl).} \quad \text{Subst. : 0 g. 2020} \quad SO_2H_2(0 = 0,101) : 16 \text{ cm}^3$$

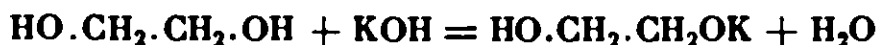
$$N \text{ Tr. } 11,20 \quad \text{Calculé pour } C_{11}H_{14}O_4N_2 : 11,72$$

(18) S. DANILOV, V. DRYOKHMTUVA., O. MANOKHUYA, *Rev. Gen. Mat. Plast.*, 1934, 10, 364.

c) *Phénéthoxyéthanol*  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2OH (C_{10}H_{14}O_2)$ .

Pour préparer cet alcool qui, à notre connaissance, n'était pas encore mentionné, nous avons d'abord essayé la méthode qui nous avait si bien réussi dans le cas précédent : à savoir, l'action du dérivé halogéné sur le glycol monopotassique.

1° Dans un excès de glycol (1 molécule 1/2) nous dissolvons une demi-molécule de potasse en pastilles. Ensuite nous chauffons à 140-150°, pendant une heure, pour chasser l'eau formée au cours de la réaction :



A ce moment nous ajoutons un peu de cuivre comme catalyseur, puis par petites quantités, du chlorure de phénéthyle, tout en agitant énergiquement. La réaction semble se déclencher très bien (dépôt de ClK). Tout le chlorure de phénéthyle ayant été introduit nous chauffons une 1/2 heure, puis laissons refroidir le mélange. Ensuite nous filtrons et distillons.

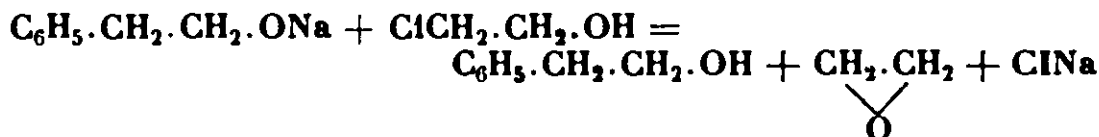
A la distillation, au lieu de l'oxyéthanol attendu, nous trouvons un produit qui passe à  $Eb_{53}$  : 63°,5 et que nous identifions comme étant du styrolène : ce qui s'explique par le fait qu'en milieu basique (l'alcoolate) le chlorure de phényléthyle perd HCl et se transforme en styrolène. C'est un phénomène analogue à celui qu'a déjà noté S. Sabetay (19) sur la déshydratation du phényléthanol en milieu alcalin, avec production de styrolène. Il faut donc chercher une autre voie.

2° Nous avons songé alors à la méthode utilisant un alcoolate et la chlorhydrine du glycol qui avait si bien marché dans le cas du phénoxyéthanol.

*Préparation de l'alcoolate.* — Dans un grand ballon à trois tubulures, surmonté d'un réfrigérant et d'un agitateur mécanique, nous introduisons 1 litre de toluène sec et 11,5 g. de sodium métallique. On chauffe jusqu'à ébullition (110°) et, à ce moment, on lance l'agitateur à grande vitesse tout en arrêtant le chauffage. Le sodium se trouve dispersé en gouttelettes extrêmement fines qui, en se solidifiant, forment une poudre. On ajoute à cette poudre l'alcool phényléthylique (1/2 molécule) goutte à goutte, tout en agitant. Il se forme immédiatement l'alcoolate en flocons. On réchauffe un peu en immergeant le ballon dans un vase d'eau à 70-80°.

*Action de l'alcoolate sur la chlorhydrine du glycol.* — Quand la réaction est finie, ce qui se manifeste par la disparition du sodium, on ajoute un peu de cuivre pulvérisé puis la chlorhydrine de glycol (1/2 molécule), lentement. Ensuite on chauffe, tout en agitant, pendant une demi-heure. On chasse alors le toluène et filtre le liquide restant pour le séparer du cuivre et du chlorure de potassium, puis on fractionne sous vide. On récupère ainsi presque

intégralement l'alcool phényléthylique, sauf 2 g. de queues qui passent un peu plus haut. Il s'est formé de l'oxyde d'éthylène, qui en milieu basique, ne se combine que peu ou pas du tout avec l'alcool phényléthylique.



Donc, cette méthode n'est pas non plus applicable dans le cas présent.

Toutefois, si à l'alcoolate chauffé à 100°, dans le toluène, on ajoute tout d'un coup de la chlorhydrine de glycol en léger excès, il se produit une réaction extrêmement violente. En laissant refroidir, filtrant et distillant, nous avons pu remarquer dans ces conditions, la formation d'un peu de phénéthoxyéthanol : Eb<sub>15</sub> : 140-142°. Cependant le rendement ne dépasse pas 8 0/0.

3° *Préparation à partir de l'oxyde d'éthylène.* — Cette méthode, qui est utilisée industriellement pour les termes inférieurs, a fait l'objet, comme nous l'avons vu, de nombreux brevets. Nous avons opéré, dans le cas présent, d'après le brevet allemand n° 580.075.

Dans un ballon, on met 220 g. d'alcool phényléthylique, puis 10 g. d'acide phosphorique et on introduit 20 g. d'oxyde d'éthylène. On laisse bouillir à reflux pendant 3 heures. On laisse refroidir, puis neutralise l'acide par le carbonate de sodium. On filtre à la trompe et distille dans le vide.

On obtient : Eb<sub>15</sub> : 108° (alcool phényléthylique) 180 g., Eb<sub>15</sub> : 108-140° 7 g. Produit attendu, Eb<sub>15</sub> : 140-141°, 12 g. Ce qui fait un rendement de 16 0/0 à partir de l'oxyde d'éthylène.

Nous avons alors repris la même expérience, mais en utilisant comme catalyseur l'acide sulfurique. On met en présence :

Alcool phényléthylique, 250 g. ; oxyde d'éthylène 35 g. ; acide sulfurique 10 g.

On laisse bouillir pendant 5 heures. Après quoi on neutralise par le carbonate de sodium et fractionne dans le vide. On obtient :

Eb<sub>15</sub> : 108-109° (alcool phényléthylique), 140 g., Eb<sub>15</sub> : 110-140°, 10 g., Eb<sub>15</sub> : 140-142°, 8 g., Eb<sub>15</sub> : 142-200°, 45 g.

Donc la première méthode à l'acide phosphorique nous paraît plus avantageuse. C'est encore celle qui donne le rendement le moins mauvais.

Le phénéthoxyéthanol, soigneusement rectifié, possède les constantes :

$$\text{Eb}_{15} : 140-142^\circ \quad d_{15}^{16} = 1,0444 \quad n_D^{16} = 1,5179$$

$$\text{R}_D \text{ Tr. } 48,16 \quad \text{Cal. } 47,95$$

$$\begin{array}{lll} \text{Analyse Subst. : } 0 \text{ g. } 2037 & \text{CO, : } 0 \text{ g. } 5776 & \text{H}_2\text{O : } 0 \text{ g. } 1521 \\ \text{Tr. C : } 72,11 & \text{H : } 8,30 & \text{Calculé pour C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2 : 72,29 \text{ et } 8,43 \end{array}$$

4° Nous avons caractérisé le phénéthoxyéthanol par son acétate et son allophanate.

*Acétate* ( $C_{12}H_{16}O_3$ ).

Nous avons utilisé la méthode d'acétylation pyridinée, décrite précédemment. On met en présence 6 g. de phénétoxyéthanol et 7 g. de pyridine, puis on verse, goutte à goutte, 7 g. d'anhydride acétique. On chauffe pendant 3 heures puis ajoute de l'eau, et maintient sur bain-marie pendant 15 minutes. On laisse refroidir, épuise à l'éther, neutralise et distille. On a ainsi l'acétate, avec un rendement quantitatif.

Constantes :  $Eb_{40}$  : 150-160°  $n_D^{17} = 1,0611$   $n_D^{16} = 1,4987$

$R_D$  Tr. 57,56 Calc. 57,31

Indice de saponification Subst. : 0 gr. 8630  $KOH(\eta = 0,513)$  : 8  $cm^3$

I. S. Tr. 267 Calc. pour  $C_{12}H_{16}O_3$  : 269

*Allophanate* ( $C_{12}H_{16}O_4N_2$ ).

On le prépare de la même façon que précédemment, à savoir : On triture en milieu benzénique anhydre, le chlorure d'allophanyle en excès et on ajoute le phénéthoxyéthanol. On abandonne le tout pendant la nuit. On reprend à l'eau et recristallise plusieurs fois dans l'alcool. Point de fusion = 150°.

Analyse (Kjeldahl). Subst. : 0 g. 2825  $SO_4H_2$  ( $\eta = 0,106$ ) : 22,5  $cm^3$

N Tr. 10,87 Calc. pour  $C_{12}H_{16}O_4N_2$  : 11,11

*Phénylpropyloxyéthanol*.

Nous avons préparé cet alcool jusqu'ici inconnu à notre connaissance, en faisant agir le chlorure de phénylpropyle sur le glycolate de potassium. A cet effet, il nous a fallu préparer le chlorure de phénylpropyle qui n'est pas un produit commercial. Pour cette préparation nous avons chauffé, au sein du bain-marie, dans une bouteille à parois épaisses fermée hermétiquement, de l'alcool phénylpropylique, pendant 8 heures, avec de l'acide chlorhydrique concentré. Au bout de ce temps, on laisse refroidir et décante la partie surnageante et distille. On obtient ainsi le chlorure de phénylpropyle avec un rendement qui atteint jusqu'à 90 0/0. Comme l'alcool et le chlorure passent sensiblement à la même température, il a été nécessaire pour contrôler la pureté du chlorure d'effectuer un dosage du Cl. Nous avons opéré suivant S. Sabetay et J. Bléger (20).

Résultat : trouvé 17,89 0/0 de chlore, calculé 17,89 0/0.

Dans une solution d'une demi molécule de potasse dans un large excès de glycol, on ajoute une demi molécule de chlorure de phénylpropyle ainsi obtenue. La réaction se déclanche aussitôt. Pour la favoriser, on agite énergiquement et on chauffe à 200° pendant



une heure. A la fin, on ajoute de l'eau qui dissout la potasse et le glycol en excès. On décante la solution surnageante et distille. On obtient ainsi le phénylpropyloxyéthanol qui passe, sous 18 mm., à 154-155°. Rendement 85 0/0.

Constantes de l'alcool : Eb.<sub>18</sub> : 154-155°  $d_4^{20} = 1,0179$   $n_D^{20} = 1,5140$

R<sub>D</sub> Tr. 52,86 Calc. 52,57

Analyse. Subst. : 0 g. 2140 CO<sub>2</sub> : 0 g. 5734 H<sub>2</sub>O : 1695

Tr. C : 73,10 H : 8,30 Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> : 73,33 et 8,88

Comme dérivés caractéristiques, nous avons préparé l'acétate et l'allophanate.

### *Acétate (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>).*

L'acétate a été préparé suivant la méthode d'acétylation rapide de S. Sabetay (21). A l'alcool en question (5 g.) on ajoute un excès de 20 g. d'un mélange consistant en une partie en volume d'acide phosphorique et de 9 parties d'anhydride acétique. Immédiatement il se produit un échauffement qui s'accroît encore si on agite. Si la température tend à dépasser 50° on refroidit. Si elle ne l'atteint pas on chauffe légèrement sur bain-marie. Au bout de 20 minutes on ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'eau et on chauffe pendant 10 minutes pour détruire l'excès d'anhydride. On décante soigneusement l'acétate qui surnage, on le lave encore avec une solution de bicarbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et distille. Rendement quantitatif.

Constantes. Eb.<sub>18</sub> : 170-171°  $d_4^{17} = 1,0370$   $n_D^{17} = 1,4941$

R<sub>D</sub> Tr. 62,37 Calc. 61,93

Indice de saponification. Subst. : 0 g. 9385 KOK ( $\eta = 0,518$ ) : 8,1 cm<sup>3</sup>

I. S. Tr. : 251 Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> : 252,2

### *Allophanate (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>).*

L'allophanate a été préparé par la voie habituelle :

Cristaux blancs obtenus par cristallisation dans l'alcool, F. = 131°.

Analyse (potasse glycérolique) (2) Subst. : 0 g. 0924 SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ( $\eta = 0,1128$ ) : 6,3 cm<sup>3</sup>

N Tr. 10,70 Calc. pour C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> : 10,52

## § 2. *Radical aliphatique.*

Les méthodes ci-dessus qui ont réussi plus ou moins bien dans la série arylaliphatique, nous avons voulu les appliquer à quelques membres supérieurs de la série aliphatique. Or, aucune n'a réussi, sauf celle qui consiste à faire agir les iodures d'alcoyle sur le glycolate de potassium à l'autoclave et encore, à la condition de porter la température à 300° pendant plusieurs heures. Il existe notam-

(21) S. SABETAY, *C. R.*, 1934, 199, 1419.

(22) L. PALFRAY, S. SABETAY et S. ROVIRA, *C. R.*, 1939, 209, 483. — ROVIRA, *C. R.*, 1939, 209, 754.

ment un brevet de Heinkel (mentionné dans la première partie) qui consiste à préparer les alcoxyéthanols où R est une chaîne aliphatique en  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  ou  $C_{16}$  en faisant agir les chlorures d'alcoyle sur le glycol à des températures et pressions élevées. Cela nécessite un appareillage assez spécial. Faute de l'avoir à notre disposition, nous avons simplement employé les iodures.

Ces iodures ont été préparés facilement à partir des alcools par chauffage avec la quantité théorique d'iode et un peu de phosphore rouge. Ils ont été purifiés par distillation.

*Dodecyloxyéthanol (Lauryloxyéthanol) ( $C_{14}H_{30}O_2$ ).*

On chauffe pendant 8 heures, à  $300^\circ$ , à l'autoclave, un quart de molécule d'iodure de lauryle avec 15 g. de potasse en pastilles dissoute dans 60 g. de glycol. Après refroidissement, on ajoute de l'eau. Il se sépare une couche supérieure qui se solidifie et qu'on fait cristalliser dans l'alcool étendu :  $F. = 51^\circ$ .

Analyse. Subst. : 0 g. 2134     $CO_2$  0 g. 7579     $H_2O$  0. g. 2678  
Tr. C 78,30    H 13,05    Calc. pour  $C_{14}H_{30}O_2$  : 78,50 et 14,02

A cause des difficultés de la préparation, qui exige un chauffage prolongé à  $300^\circ$ , nous avons obtenu le produit en trop petite quantité pour pouvoir préparer des dérivés caractéristiques.

*B. — Discussion des différentes méthodes de préparation.*

*§ 1. A partir de la chlorhydrine de glycol.*

Cette méthode était la meilleure pour la préparation des aryloxyéthanols. Elle donne des rendements satisfaisants et la manipulation en est facile. Mais si on veut l'utiliser dans le cas des arylalcoxyéthanols, les rendements deviennent très médiocres et elle perd tout son intérêt.

*§ 2. Action de l'halogénure d'alcoyle, sur le dérivé monopotassique du glycol.*

C'est elle qui est la méthode de choix pour la préparation de la plupart des arylalcoxyéthanols. Les rendements sont élevés et la marche de la réaction est facile.

Mais pas plus que la précédente, elle ne convient dans le cas des alcools aliphatiques lourds. La réaction ne s'effectue pas, même si on remplace les chlorures par les bromures. Il faut utiliser les iodures et même, dans ce cas, chauffer à l'autoclave pendant plusieurs heures, à  $300^\circ$ .

*§ 3. Méthode à l'oxyde d'éthylène.*

Cette méthode est celle qui convient le mieux dans le cas d'un alcool facilement déshydratable (phényléthylique). Pour les autres

elle ne devient avantageuse que si on possède un appareillage permettant la récupération de l'oxyde d'éthylène, étant donné que les rendements par rapport à l'oxyde d'éthylène ne sont pas élevés.

### C. — *Etude de quelques propriétés spécifiques.*

#### § 1. *Action de l'acide iodhydrique.*

Nous avons pensé qu'on pourrait appliquer à nos oxyéthanol une méthode de dosage très simple, celle du groupe éthoxy par IH.

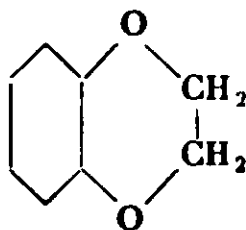
Nous avons donc soumis ces alcoxyéthanol à l'action de l'acide iodhydrique concentré dans l'appareil de Zeisel (modifié par L. Palfray) (23) qui sert, comme on sait, à doser les groupes éthoxy et méthoxy en les transformant en iodure de méthyle ou d'éthyle. Nous avons opéré exactement de la même façon qu'avec un éther-oxyde simple. La réaction semble très bien marcher et finir normalement. Mais nous trouvons seulement environ 39 0/0 de l'éthoxy théorique, soit environ les 2/5. Prenons l'exemple du benzyloxy-éthanol.

#### Résultats et explications :

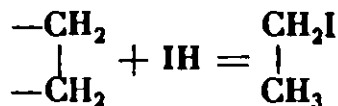
Dosage du groupe éthoxy (Zeisel). — Subst. : 0,2133 g.;  $\text{NO}_3\text{Ag} \frac{n}{10}$  : 5,4 cm<sup>3</sup>.

D'où :  $\text{OC}_2\text{H}_5$  11,5; calc. 29,6.

Ce résultat rappelle beaucoup celui que S. Sabetay et G. Sandulesco ont obtenu en soumettant l'éther éthylénique de la pyrocatechite :



à l'action de IH dans l'appareil Zeisel. Ils obtenaient un précipité de IAg qui correspondait à 42 0/0 de la quantité théorique d'iodure d'éthyle qui aurait dû prendre naissance d'après l'équation :



#### § 2. *Essais d'oxydation.*

Nous avons soumis les alcoxyéthanol à l'oxydation, en vue d'obtenir les aldéhydes correspondants, qui étaient l'objet partiel de notre travail.

(23) L. PALFRAY, *La documentation scientifique*, 1935, 4, 3.

(24) S. SABETAY et G. SANDULESCO, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 43, 905.

a) *Phényloxyéthanol.*

Nous avons commencé par le phényloxyéthanol. Comme oxydant nous avons utilisé le mélange chromique classique. Nous avons obtenu ainsi l'aldéhyde phénoxyacétique, mais avec des rendements médiocres, comme on va le voir.

## Marche des essais :

On fait un mélange de 20 g. de bichromate de potassium, 25 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et 200 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse refroidir et ajoute en une fois, 30 g. de phénoxyéthanol. On agite vigoureusement, le mélange s'échauffe mais on le refroidit pour ne pas dépasser 20-25°. Immédiatement, on perçoit une odeur intense verte d'aldéhyde phénoxyacétique. On laisse au contact pendant 20 minutes, puis on ajoute de l'éther et décante. On répète l'extraction deux fois encore. Les solutions étherées sont lavées plusieurs fois avec une solution de bicarbonate de sodium, puis avec de l'eau, puis séchées sur sulfate de sodium. On chasse l'éther et distille le résidu. C'est d'abord l'aldéhyde qui passe, puis l'alcool. Le rendement en aldéhyde atteint 20 0/0. Au fond du ballon, il reste un corps solide qui après plusieurs recristallisations dans l'alcool fond à 86° (Maquenne). Nous avons identifié ce corps comme étant le phénoxyacétate de phénoxyéthyle.



Indice de saponification. Subst. : 0 g. 3140 KOH ( $\rho = 0,500$ ) : 1,15 cm<sup>3</sup>

1. S. Tr. 204 Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> : 206

Analys. Subst. : 0 g. 2027 CO<sub>2</sub> 0 g. 5221 H<sub>2</sub>O 0 g. 1311

Tr. C 70,40 H 5,71 Calc. pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> : 70,58 et 5,88

Sa présence s'explique par le fait qu'une partie de l'aldéhyde s'est oxydée en acide phénoxyacétique, lequel a réagi sur l'alcool non oxydé et l'a estérifié.

L'aldéhyde phénoxyacétique a été identifié par sa semicarbazone, F. = 145°. Par fusion mélangée avec la semicarbazone obtenue par Rotbart (25), on n'a pas remarqué d'abaissement du point de fusion.

b) *Autres alcoxyéthanol.*

Nous avons voulu étendre l'oxydation aux autres alcoxyéthanol à poids moléculaire élevé, tels que benzyloxyéthanol, phénéthoxyéthanol et même phénylpropyloxyéthanol. Mais nos efforts n'ont pas abouti. La fonction alcool s'est bien oxydée en aldéhyde, mais la fonction éther-oxyde, d'une extrême sensibilité s'est rompue, par un mécanisme inverse de celui de la condensation génératrice :

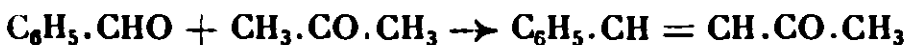


Ainsi, à partir du *benzyloxyéthanol*, nous avons toujours obtenu l'aldéhyde benzofique (identifié par fusion mélangée de sa semicarbazone,  $F. = 237^{\circ}$ ) ; à partir du *phénéthoxyéthanol*, l'aldéhyde *phénylacétique* (identifié de la même façon) et ainsi de suite.

Si on prend un oxydant plus énergique, ce n'est plus l'aldéhyde qu'on trouve, mais seulement l'acide correspondant. La fragilité de la fonction éther-oxyde, en milieu oxydant, est extrêmement marquée, même si ce milieu est neutre ou basique. Nous avons en effet essayé l'oxydation chromique simple ou en milieu acétique, l'eau oxygénée, le permanganate, le bioxyde de plomb, l'acide nitrique, le nitrate de plomb, l'oxyde d'argent, la déshydrogénation sur nickel ou cuivre.

Ces méthodes d'oxydation et même les moins brutales d'entre elles se manifestant ainsi comme trop violentes, nous avons pensé à une autre qui peut être considérée comme extrêmement douce ; celle de l'échange fonctionnel, déjà employé avec succès dans des cas très délicats. Nous avons donc utilisé, suivant R. V. Oppenauer (26), le butylate d'aluminium tertiaire. Pour cela, on prend 20 g. de l'alcool à oxyder que l'on dissout dans 600 cm<sup>3</sup> de benzène anhydre. On ajoute 450 cm<sup>3</sup> d'une solution de butylate d'aluminium tertiaire, dans le benzène (11 g. de butylate pour 100 de benzène) et 200 cm<sup>3</sup> d'acétone anhydre. Les produits doivent être introduits dans l'ordre indiqué ci-dessus. On fait bouillir à reflux (le réfrigérant étant muni d'un tube à chlorure de calcium, pour éviter toute trace d'humidité), pendant 11 heures. Ensuite on laisse refroidir et verse de l'eau froide dans le mélange, puis on le transpose dans une ampoule à décanter et ajoute une solution, faite à l'avance, de 135 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 50 0/0 et 1350 cm<sup>3</sup> d'eau. On décante la solution benzénique et lave les eaux-mères, deux fois, avec 350 cm<sup>3</sup> de benzène. Les solutions benzéniques réunies sont lavées, une fois avec 250 cm<sup>3</sup> de soude normale, puis avec de l'eau distillée, jusqu'à neutralité de l'eau de lavage. On sèche les solutions benzéniques sur sulfate de sodium, filtre et chasse le benzène sous pression réduite. Or, dans le cas du benzyloxyéthanol, au lieu de l'oxyaldéhyde attendu, nous avons trouvé la benzylidène-acétone, que nous avons caractérisé par sa semicarbazone, identifiée par fusion mélangée avec la semicarbazone de la benzylidène-acétone pure.

Donc, même dans ces conditions, la fonction éther-oxyde s'est rompue et l'aldéhyde benzofique libéré s'est condensé avec l'acétone.

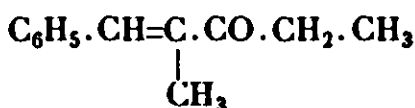


Nous avons repris le même essai, non plus avec l'acétone, mais avec la propione, parce que, suivant une publication toute récente de Haworth et collaborateurs (27) la propione ne se condense pas

(26) R. V. OPPENAUER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1937, 56, 137.

(27) E. HAWORTH, I. M. HEILBRON, W. E. JONES, A. L. MORRISON et J. B. POLYA, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 128.

facilement avec les aldéhydes en pareille circonstance. Nous avons donc remplacé l'acétone par la propione. Mais là encore il y a eu rupture de l'alcoxyéthanol avec formation d'aldéhyde benzoïque qui s'est condensé avec la propione et nous a donné la benzyldènepropione, en dépit de l'affirmation de Haworth.



Ce corps a été caractérisé par sa semicarbazone (28). F. = 183°.

**Conclusion :** La fragilité de la fonction éther-oxyde de nos alcoxyéthanol est telle que nous n'avons pu obtenir les alcoxyéthanol à poids moléculaire élevé par oxydation des alcools correspondants, sauf pour celui qui dérive du phénol.

(Laboratoire de M. le Professeur Palfray;  
Institut Catholique de Paris.)

**N° 15. — Ethers et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique ; II<sup>e</sup> mémoire ; par Alexandre HALASZ et Santiago ROVIRA.**

(27.8.1940.)

Dans le mémoire précédent nous avons étudié les éthers du glycol.

Ici nous ajoutons l'étude de deux nouveaux éthers de l'aldéhyde glycolique.

Ensuite nous passons aux esters de ce même glycol et par voie d'oxydation aux esters correspondants de l'aldéhyde glycolique.

**1. — Synthèse de quelques nouveaux éthers de l'aldéhyde glycolique (alcoxyéthanol).**

Devant l'échec de nos tentatives en vue d'obtenir les alcoxyéthanol à radical arylaliphatique, par oxydation des alcools correspondants, nous avons cherché à tourner la difficulté et à obtenir directement l'oxyaldéhyde à partir de son acétal, c'est-à-dire, en somme, à reprendre la méthode antérieurement utilisée avec succès dans un grand nombre de cas par L. Palfray, S. Sabbtay et M. Rotbart (1) et à l'appliquer en particulier à l'obtention de quelques nouveaux oxyaldéhydes dont on pouvait penser, *a priori*, à cause de l'alcool de départ, qu'ils ne seraient pas sans intérêt au point de vue odeur.

Nous avons choisi pour cela, deux alcools de structure différente,

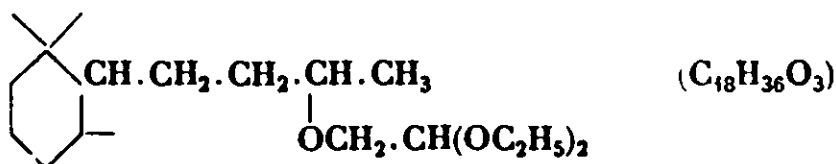
(28) D. VONLÄNDER, *Ann.*, 1897, 294, 297.

(1) S. SABBAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1161. — S. SABBAY et D. MIRA, *C. R.*, 1932, 194, 617. — L. PALFRAY, S. SABBAY et M. ROTBART *C. R.*, 1933, 196, 1505. — M. ROTBART, *C. R.*, 1933, 196, 2013 et 1933, 197, 1225.

l'un où la fonction est aliphatique : le tétrahydroionol (2), l'autre où elle est cyclanique : le menthol. Ces deux alcools étant doués d'odeurs caractéristiques, il était intéressant de voir le sens et l'intensité de la variation d'odeur qu'apporterait la fonction oxyaldéhyde. D'autre part, le mode opératoire, valable pour ces deux exemples, devrait valoir pour la préparation d'aldéhydes similaires.

A. — *Oxyaldéhyde dérivant du tétrahydroionol* ( $C_{14}H_{26}O_2$ ).

§ 1. *Préparation de l'oxyacétal.*



Dans un ballon à trois tubulures de un litre et demi à deux litres on met environ un litre de toluène, desséché sur sodium. On y ajoute 11 g. (1/2 atome) de sodium métallique. Le ballon est muni d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre et, au centre, d'un agitateur mécanique qui plonge presque au fond du ballon. On chauffe le ballon, lorsque le toluène commence à bouillir, on lance l'agitateur à grande vitesse et on arrête le chauffage. Par l'agitation le liquide est projeté en particules très fines qui, par refroidissement, se solidifient, et nous donnent du sodium en poudre.

Ensuite, nous ajoutons, par petites portions, 100 g. de tétrahydroionol pur. L'alcoolate commence à se former immédiatement. On continue l'agitation mécanique jusqu'au moment où on n'aperçoit plus de sodium métallique. Afin d'accélérer la réaction, on chauffe à 70-80° par immersion du ballon dans l'eau chaude. Au bout de deux heures, la réaction est complètement terminée et on a du tétrahydroionolate de sodium qui se présente sous forme de petits flocons au sein du toluène. A ce moment, on ajoute une demi-molécule, 80,5 g. de bromacétal et un peu de cuivre pulvérisé comme catalyseur.

On laisse bouillir à reflux. Au bout de six heures, on chasse le toluène, ajoute un large excès (120 g.) de bromacétal pour fluidifier et met à l'autoclave, où l'on chauffe pendant 8 heures à 170-175°. Après refroidissement, on ajoute de l'eau au mélange réactionnel, filtre à la trompe pour éliminer le cuivre et décante la couche toluénique. On la sèche sur sulfate de sodium et distille. On sépare ainsi une portion toluénique, une certaine quantité de bromacétal récupéré, ensuite à 134-140°, sous 15 mm. du tétrahydroionol qui n'a pas réagi, enfin 35 g. de l'oxyacétal attendu qui passe à 182-184° sous 15 mm. Il reste, comme produit de queue, une trentaine de grammes, ce qui fait un rendement de 35 0/0 en oxyacétal.

L'oxyacétal, redistillé, possède les constantes suivantes :

(2) L. PALFRAY, S. SABETAY et J. KANDEL, *C. R.*, 1936, 203, 1376.

$E_b$ , 178-180°     $d_4^{16} = 0,9282$      $n_D^{18} = 1,4560$      $n_D$  Tr. 88,57    Calc. 88,02  
 Analyse (Zeisel). Subst. : 0,3965     $NO_2Ag$   $\pi/10$     25 cm<sup>3</sup>, 60     $OC_2H_5$   
 Tr. 29,70    Calc. pour  $C_{17}H_{33}O_2$  29,30

## § 2. Hydrolyse de l'oxyacétal.

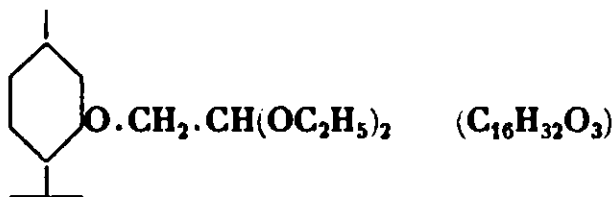
Nous avons préparé l'aldéhyde correspondant en hydrolysant l'acétal par l'acide sulfurique à 5 0/0. Nous avons opéré de la manière suivante : on chauffe pendant une heure, au bain-marie, 20 g. d'oxyacétal avec 50 cm<sup>3</sup> d'une solution à 5 0/0 d'acide sulfurique ; on laisse refroidir, puis épuise à l'éther. On lave la solution étherée avec une solution saturée de bicarbonate de sodium, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther. On distille, sous vide, au bain métallique ; le corps obtenu passe à 147-148° sous 12 mm. Ses constantes sont :

$n_D^{20} = 1,4782$      $d_4^{20} = 0,906$      $n_D$  Tr. 70,80    Calc. 70,92

Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal, recolore la fuchsine bisulfitee. Nous n'avons pas pu obtenir sa semicarbazone. Il possède une odeur aldéhydique très agréable, rappelant celle des aldéhydes gras et ne ressemblant pas du tout à l'odeur de cèdre du tétrahydroionol de départ.

## B. — Aldéhyde dérivant du menthol ( $C_{12}H_{22}O_2$ ).

### § 1. Préparation de l'oxyacétal.



Pour la préparation du mentholate de sodium, à la place de sodation directe, nous avons opéré par la méthode dite de déplacement. Cette méthode qui consiste à déplacer, de son alcoolate, l'alcool léger par un alcool plus lourd, a été mentionné pour la première fois par de Forcrand (2), mais elle a été généralisée aux alcools lourds et aux alcools employés en parfumerie par S. Sabetay et J. Bléger (3).

Nous avons opéré de la manière suivante : à cinq molécules d'alcool éthylique absolu on ajoute 11,5 g. de sodium ; immédiatement l'éthylate se forme avec grande effervescence ; après quoi on ajoute une demi-molécule de menthol et on commence à chauffer, sous vide, le mélange immergé dans un bain d'eau. Immédiatement

(2) DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.* 1890, 6, 433.

(3) S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 1161. — S. SABETAY et J. BLÉGER, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 214.



ment, l'éthanol en excès distille, puis le menthol remplace au fur et à mesure l'alcool éthylique de son alcoolate. Au bout de quelques heures, on peut considérer la réaction comme terminée; à ce moment, le mentholate de sodium se présente sous forme d'une masse jaunâtre solide. On arrête le chauffage et brise les morceaux d'alcoolate, puis on les introduit dans l'autoclave avec un excès de bromacétal (une molécule), et un peu de cuivre. On chauffe alors pendant huit heures à 180° environ. On laisse refroidir et ajoute de l'eau pour dissoudre le bromure de sodium formé. On filtre sur Büchner et décante la couche surnageante, que l'on sèche sur sulfate de sodium. Par distillation, on récupère une partie du bromacétal, puis le menthol non attaqué et finalement on recueille l'oxyacétal du menthol avec un bon rendement (75 0/0).

Après rectification soignée, l'acétal présente les constantes suivantes :

Eb., 154-155°  $n_D^{18} = 1,4460$   $d_4^{25} = 0,9178$  R<sub>D</sub> Tr. 70,12 Calc. 78,81  $n_D = -64^{\circ} 44'$

Analyse (Zeisel). Subst. : 0 g. 1930  $\text{NO}_2\text{Ag } \pi/10 : 14,4 \text{ cm}^3$

$\text{OC}_2\text{H}_5$  Tr. 33,4 Calc. pour  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$  33,10

## § 2. Hydrolyse de l'oxyacétal.

Nous avons hydrolysé cet acétal par l'acide sulfurique à 20 0/0 en chauffant une heure au bain-marie. L'aldéhyde est assez robuste, puisqu'il ne semble pas s'altérer dans ces conditions et la fonction éther-oxyde ne se coupe pas, ce qui contraste absolument avec ce que nous avons observé dans les cas précédents. Au bout d'une heure de chauffage, on épuise à l'éther, puis lave la solution étherée avec une solution de bicarbonate de sodium, et enfin avec de l'eau. On sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et distille l'aldéhyde au bain métallique. Il possède les constantes suivantes :

Eb., 125-127°  $n_D^{17} = 1,4660$   $d_4^{18} = 0,9630$  R<sub>D</sub> Tr. 56,95 Calc. 57,07

Cet aldéhyde a une odeur nettement grasse ne rappelant pas beaucoup le menthol de départ. Il nous a donné une semicarbazone qui, recristallisée dans l'alcool, fond à 156-157° (Maquenne).

Analyse (Vcibel) Subst. 0 g. 1537  $\text{SO}_2\text{H}_2$  ( $t = 0,101$ ) 5,8 cm<sup>3</sup>

N Tr. 5,33 Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$  5,49

*Conclusion.* — A partir de deux alcools à odeur puissante et nettement caractérisée, on a obtenu les aldéhydes oxyglycoliques correspondants. Leur odeur est tenace, mais elle diffère notablement de celle de l'alcool de départ et ne la rappelle guère. Donc le groupement aldéhydique exerce sur l'odeur une influence bien plus grande, capable de masquer celle du reste alcoxy.

## II. — Monoesters du glycol.

Parmi les monoesters du glycol que nous décrirons ici, plusieurs avaient déjà été obtenus, mais n'avaient été que sommairement

décrits. Nous les avons donc préparés de nouveau, d'autant plus que notre but n'était pas seulement d'en compléter l'étude mais surtout de les transformer, par oxydation, en aldéhydes correspondants, et voir si la fonction monoester du glycol se prêterait mieux que la fonction éther à cette oxydation.

Comme on le verra par la suite la méthode de préparation doit tenir compte de la *force* de l'acide. Seul l'acide formique se combine directement avec l'oxyde d'éthylène, l'acide acétique exige l'influence d'un catalyseur. Avec les acides plus lourds et déjà avec l'acide butyrique nous avons dû recourir à l'action de la chlorhydrie du glycol sur le sel de l'acide. Pour la commodité de l'exposé, nous distinguerons deux groupes de monoesters du glycol : 1° ceux qui dérivent des acides aliphatiques ; 2° ceux qui dérivent d'acides aryliques ou arylaliphatiques.

#### A. — Monoesters du glycol dérivant d'acides aliphatiques.

##### § 1. *Formiate du glycol* ( $\text{HCOOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ )).

A un grand excès (250 g.) d'acide formique pur, nous ajouterons goutte à goutte, 50 g. d'oxyde d'éthylène (4) tout en agitant énergiquement. La réaction se déclenche immédiatement, ce qui se manifeste d'ailleurs par un échauffement notable. A ce moment, on refroidit un peu afin de modérer la réaction. Quand tout l'oxyde d'éthylène a été introduit on chauffe une heure au bain-marie puis on fractionne. Nous isolons de cette façon d'abord l'acide qui n'a pas réagi et qui est entièrement récupéré, ensuite 76 g. de monoformiate du glycol. Rendement : 80 0/0. Liquide inodore. Ses constantes sont :

$\text{Eb}_{760}$  179-180°     $d_4^{18} = 1,1915$      $n_D^{18} = 1,4130$      $R_D$  Tr. 18,85    Calc. 19,23

Ce corps a déjà été obtenu par A. Henninger (6) mais il n'a donné que  $\text{Eb}_{760}$  : 179-180°. Pour en faire un dérivé caractéristique en vue de son identification, nous avons préparé l'allophanate, qui n'avait pas encore été mentionné. Nous avons opéré par la voie habituelle en faisant réagir le chlorure d'allophanyle sur l'alcool. Cet allophanate se présente sous forme de petites paillettes blanches qui, après recristallisation dans le benzène, fondent à 151° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique)    Subst. 0 g. 2325     $\text{SO}_2\text{H}_2$  ( $t = 0,101$ ) 25,6 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 15,70    Calc. pour  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_5\text{H}_2$  15,90

##### § 2. *Acétate* $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$ ).

Cet ester fut obtenu pour la première fois par H. W. Atkinson (7). Il est d'ailleurs maintenant préparé commercialement et utilisé

(4) Brev. ang. n° 265.223 et 271.169.

(5) Brev. all. n° 515.806.

(6) A. HENNINGER, *Ber.* 1874, 7, 263.

(7) H. W. ATKINSON, *Ann.*, 1859, 109, 232.

comme solvant, mais il y avait lieu de voir si l'acide acétique réagirait de la même façon que l'acide formique sur l'oxyde d'éthylène. Or, si on opère de la même façon que précédemment, c'est-à-dire en mettant en contact l'oxyde d'éthylène et l'acide acétique, on remarque immédiatement que la réaction ne se déclenche pas (pas d'échauffement). A la distillation, on ne recueille pas de monoacétate du glycol. Pour favoriser la réaction, il est indispensable d'opérer en présence d'un catalyseur. Nous avons utilisé pour cela l'acide sulfurique. Si donc à 250 g. d'acide acétique additionné de 5 g. d'acide sulfurique on ajoute, goutte à goutte, 50 g. d'oxyde d'éthylène, on observe un échauffement immédiat. Après addition de tout l'oxyde d'éthylène, on chauffe au bain-marie, pendant une heure, puis on fractionne. On obtient ainsi 80 g. de monoacétate de glycol. Rendement 68 0/0. C'est un liquide inodore.

Constantes :  $E_{b_{760}}$  187-189°  $d_4^{20} = 1,1000$   $n_D^{18} = 1,4175$   $R_D$  Tr. 23,86 Calc. 23,83

Pour le caractériser, nous avons préparé, par la voie habituelle, son allophanate qui n'avait pas encore été décrit. La solution benzénique l'abandonne à l'état de cristaux fondant à 164° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique). Subst. 0 g. 2029  $SO_4H_2$  ( $t = 0,101$ ) 21,2 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 14,75 Calc. pour  $C_8H_{10}O_5N_2$  14,72

### § 8. Butanoate $CH_3CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2OH$ ( $C_6H_{12}O_3$ ).

Cet alcool a été mentionné pour la première fois par M. Lourenço (8). Mais cet auteur n'a donné que le point d'ébullition, par conséquent il nous a paru indispensable d'en reprendre la préparation. Nous avons dû constater qu'à mesure que le poids moléculaire de l'acide s'élève, l'oxyde d'éthylène réagit de plus en plus paresseusement et qu'il est nécessaire d'opérer sous pression on mieux d'utiliser une autre méthode, notamment celle qui consiste à faire réagir la monochlorhydrine du glycol sur un sel de l'acide.

Pour préparer le butanoate, nous avons donc opéré de la manière suivante : on prend 50 g. de butanoïque, on y verse un peu d'eau, puis de la potasse jusqu'à neutralité. Ensuite, on ajoute deux ou trois gouttes d'acide en excès et on évapore à sec. Le butanoate de potassium étant introduit dans un Erlenmeyer, avec un peu de cuivre en poudre, on y ajoute un excès de monochlorhydrine du glycol (66 g. au lieu de 48) et chauffe au bain-marie pendant 3 heures, On laisse refroidir, ajoute de l'eau, puis fait une extraction à l'éther. Dans la partie aqueuse, on peut récupérer l'acide qui n'a pas réagi. La partie étherée est lavée deux fois avec une solution de carbonate de sodium à 10 0/0, pour éliminer l'acide qui peut encore subsister à l'état libre. Après quoi, on fait un seul lavage à l'acide chlorhydrique à 10 0/0 pour enlever le carbonate de sodium qui pourrait provoquer une saponification partielle. On sèche sur sulfate de sodium, chasse l'éther et rectifie sous vide.

(8) M. LOURENÇO, *Ann.*, 1848. 67, 267.

On obtient de cette façon 36 g. de monobutanoate. Rendement : 55 0/0. A côté du monoester, il se forme un peu de diester, surtout si on a élevé la température de réaction. Voici les constantes de cet ester-alcool :

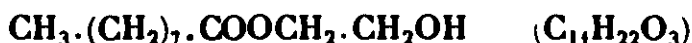
$Eb_{14}$  98-100°  $n_D^{18} = 1,4303$   $d_4^{18} = 1,0321$   $R_D$  Tr. 33,03 Calc. 33,00

Il possède une faible odeur rapelant celle de l'acide butyrique.

Nous avons tenu à caractériser cet alcool par son allophanate, qui a été préparé par le procédé habituel et qui recristallisé dans l'oxyde de butyle, fond à 142° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique). Subst. 0 g. 2414  $SO_2H_2$  ( $t = 0,101$ ) 21,8 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 12,78 Calc. pour  $C_8H_{14}O_3N_2$  12,85

#### § 4. Monononanoate (pélargonate).



A notre connaissance, cet alcool n'avait pas été mentionné, jusqu'à présent dans la littérature. Nous l'avons préparé par la même voie que le butanoate.

On prend 20 g. d'acide nonylique pur, puis on ajoute 7,7 g. de potasse en pastilles et un peu d'eau. On évapore jusqu'à siccité et met le sel dans un Erlenmeyer. On ajoute 22 g. de monochlorhydrine du glycol. On chauffe plusieurs heures au bain-marie, puis on ajoute de l'eau et extrait à l'éther. On lave la solution étherée avec du carbonate de sodium, puis avec de l'acide chlorhydrique dilué. On chasse l'éther et fractionne dans le vide. On isole ainsi 10 g. de monononanoate. Rendement : 41 0/0.

Constantes:  $Eb_{14}$  143-144°  $n_D^{19} = 1,4401$   $d_4^{17} = 0,9616$   $R_D$  Tr. 51,63 Cal. 51,56

Indice de Saponification. Subst. 0 g. 9610 KOH ( $t = 0,513$ ) 9,2 cm<sup>3</sup>  
I. S. Tr. 276 Calc. pour  $C_{11}H_{22}O_3$  277,2

*Allophanate.* — Par cristallisation dans l'oxyde de butyle, on l'isole en paillettes blanches, fondant à 142° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérolique). Subst. 0 g. 1975  $SO_2H_2$  ( $t = 0,101$ ) 13,7 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 9,72 Calc. pour  $C_{13}H_{24}O_3N_2$  9,80

#### B. — Monoesters du glycol dérivant d'acides aryliques ou arylaliphatiques.

##### § 1. Benzoate. $C_6H_5 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2OH$ ( $C_9H_{10}O_3$ ).

Ce corps a déjà été mentionné dans un brevet de Bayer et C<sup>o</sup>.

Nous l'avons préparé de la façon habituelle, c'est-à-dire en faisant réagir la monochlorhydrine du glycol sur le benzoate de potassium. A partir de 50 g. d'acide benzoïque, 23 g. de potasse et 66 g. de

chlorhydrine du glycol, nous obtenons 22 g. en monobenzoate. Rendement : 33 0/0. Dans cette réaction il se forme, à côté du monobenzoate, beaucoup de dibenzoate. En outre, pour purifier les produits, il faut rectifier très soigneusement, étant donné qu'il se forme un azéotrope entre le monoester et la monochlorhydrine du glycol et que de ce fait la chlorhydrine est difficile à éliminer. L'alcool abandonné à lui-même cristallise en magnifiques cristaux.

E<sub>b</sub>, 156° F 36-37° (Maquenne)

Indice de saponification : Subst. 0 g. 7882 KOH (t = 0,500) 9,48 cm<sup>3</sup>

1. S. Tr 342 Calc. pour C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> 347

L'allophanate se présente sous forme de cristaux blancs qui, recristallisés dans l'alcool, fondent à 179-180° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérologique) Subst. 0 g. 2350 SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (t = 0,101) 18,4 cm<sup>3</sup>

N tr. : 11,07; Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> : 11,11.

## § 2. Phénylacétate. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>.COOCH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>OH (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>).

Comme le précédent, ce corps a déjà été mentionné dans un brevet de Baeyer et Co (10) où on ne donne que le point d'ébullition. Afin de compléter les constantes, nous l'avons donc préparé de nouveau, par la même voie que le benzoate, c'est-à-dire en faisant réagir le sel d'acide sur la monochlorhydrine du glycol. A partir de 50 g. d'acide et de 58 g. de monochlorhydrine on obtient 20 g. de monophénylacétate du glycol. Le rendement n'est donc que de 29 0/0. C'est en effet le diphénylacétate (F = 48°) E<sub>15</sub> = 230-240° qui se forme principalement. Le monophénylacétate est un liquide sans odeur. Ses constantes sont :

E<sub>b</sub>, 185-186° n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,5228 d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1,1435 R<sub>D</sub> Tr. 47,93 Calc. 47,96

Indice de saponification : Subst. 0 g. 7705 KOH (t = 0,500) 4,18 cm<sup>3</sup>.

1. S. Tr. 321 Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> 312

L'allophanate après cristallisation dans l'alcool, fond à 157-158° (Maquenne).

Analyse (potasse glycérologique). Subst. 0 g. 2240 SO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> (t = 0,101) 10,7 cm<sup>3</sup>

N Tr. 10,52 Calc. pour C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> 10,52

## Conclusion

1° A part les monoesters du glycol qui correspondent aux acides formique et acétique, la meilleure méthode de préparation des autres est celle qui consiste à faire réagir la chlorhydrine du glycol sur le sel de potassium de l'acide. Il se forme aussi en général le diester, dans une proportion qui croît avec la température de réaction. Dans le cas des acides arylaliphatiques, cette formation du diester tend même à devenir la réaction principale.

2° La plupart des monoesters que nous avons mentionnés sont

liquides à la température ordinaire, sauf le monobenzoate qui est solide. Ces esters sont inodores ou très faiblement odorants comme le butanoate. On voit donc que le groupement OH a une influence affaiblissante sur l'odeur, car les esters  $R.COOCH_2.CH_3$  sont tous odorants, tandis que les esters  $R.COOCH_2.CH_2OH$  le sont très peu ou pas du tout. Il est intéressant de remarquer par contraste que les esters de l'aldéhyde glycolique  $R.COOCH_2-CHO$  sont très odorants, comme nous allons voir au chapitre suivant. Tous les monoesters du glycol que nous avons mentionnés sont très facilement saponifiés par la potasse et ils redonnent alors naturellement le glycol et l'acide de départ.

Ces alcools-esters ayant été préparés surtout en vue de passer aux aldéhydes correspondants, nous exposerons dans le chapitre spécial qui va suivre les résultats de nos essais d'oxydation.

## III

### *Esters de l'aldéhyde glycolique*

Comme nous venons de le dire, nous avons essayé d'oxyder les esters du glycol en vue d'obtenir les esters de l'aldéhyde glycolique qui étaient, en partie, l'objet de notre travail. Nous avons commencé par les premiers termes; le formiate et l'acétate, mais nous avons constaté, dès l'abord qu'ils s'oxydaient trop facilement et qu'on dépassait ainsi le stade aldéhyde pour arriver jusqu'à une destruction totale. Aussi, avons nous passé immédiatement aux alcools plus lourds, dans l'espoir qu'ils ne présenteraient pas le même inconvénient. Cet espoir n'a été qu'imparfaitement réalisé, comme on le verra par la suite.

#### *A. — Oxydation chromique des monoesters du glycol.*

##### *§ 1. Monobutanoate.*

On fait un mélange de 10 g. de bichromate de potassium, 13 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et 100 cm<sup>3</sup> d'eau. On laisse refroidir et ajoute, d'un seul coup, 15 g. d'alcool. On agite vigoureusement et refroidit pour empêcher la réaction de se poursuivre avec trop de vigueur. Après 20 minutes environ, on fait une extraction à l'éther, qu'on répète plusieurs fois. Les solutions éthérées réunies sont soumises plusieurs fois à un lavage avec une solution de bicarbonate de sodium. A la fin de ce lavage, la solution éthérée doit devenir alcaline au papier de tournesol. Alors on lave à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'eau. On sèche sur sulfate de sodium les solutions éthérées et chasse l'éther. On distille le résidu, qui passe sous 15 mm. entre 85° et 92°. Ce distillat possède une odeur aldéhydrique très puissante. Il présente des caractères nettement aldéhydriques, c'est-à-dire qu'il recolore immédiatement le réactif de Schiff, réduit le nitrate d'argent ammoniacal et donne une semicar-

bazone, laquelle, recristallisée dans l'alcool, fond à 145-146° (Maquenne). Malheureusement, nous n'avons pas réussi à cause de la proximité des points d'ébullition à isoler un produit passant à température fixe, notre distillat, se trouve être un mélange d'alcool et d'aldéhyde. Nous avons espéré alors pouvoir régénérer l'aldéhyde de sa semicarbazone, facile à purifier; nous avons donc préparé cette semicarbazone en plus grande quantité (12 g. au total). Cet espoir a été déçu. Essayant de régénérer l'aldéhyde à partir de 10 g. de semicarbazone pure, par hydrolyse oxalique, nous avons abouti à une saponification complète. A la place de l'aldéhyde cherché, nous avons obtenu l'acide butyrique.

Analyse de la semicarbazone (Veibel).: Subst. 0 g. 4527  $\text{SO}_2\text{H}_2$  ( $t = 0,513$ ) 4,85 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 7,70 Calc. pour  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$  7,48

Les résultats de l'analyse correspondent exactement au butanoate de l'aldéhyde glycolique. Mais vu la fragilité de la substance et le peu de matière dont nous disposions, nous n'avons pu arriver à isoler l'aldéhyde pur en quantité suffisante pour une étude complète.

## § 2. Monononanoate.

Nous avons opéré exactement de la même façon que pour le butanoate. A un mélange, fait d'avance, de 10 gr. de bichromate, 13 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique et 100 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute 15 g. d'alcool et agite pendant 20 minutes. Ensuite on extrait à l'éther et lave, comme il a été indiqué. On chasse le solvant et fractionne le produit. On obtient, ici encore, un corps ou plutôt un mélange de corps qui possède des caractères nettement aldéhydiques, mais sans réussir à isoler l'aldéhyde à l'état tout à fait pur. Cependant, nous avons pu séparer une semicarbazone,  $F = 121-122^\circ$  (cristallisée dans l'alcool).

Analyse (Veibel). Subst. 0 g. 2217  $\text{SO}_2\text{H}_2$  ( $t = 0,101$ ) 9,1 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 5,80 Calc. pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2$  5,83

Ces chiffres montrent qu'il s'agit bien de la semicarbazone du nonanoate de l'aldéhyde glycolique.

L'odeur de cet aldéhyde ressemble tout à fait à celle de l'aldéhyde gras en  $\text{C}_{12}$ . Comme nous n'avons pas pu le régénérer à partir de sa semicarbazone, ni l'isoler par distillation, à cause du peu de matière dont nous disposions, nous n'avons pas continué l'étude de ce corps.

## § 3. Monobenzoate.

Nous sommes parti ici de 20 g. de benzoate glycolique pur que nous avons oxydé par la quantité correspondante de mélange chromique suivant la technique ci-dessus décrite. Ici encore nous n'avons obtenu qu'un mélange, d'où nous n'avons pas pu isoler l'aldéhyde pour en déterminer toutes les constantes. Cet aldéhyde possède une odeur aldéhydique fruitée très agréable et présente

toutes les réactions caractéristiques des aldéhydes. La semicarbazone a été obtenue avec une grande facilité :  $F = 209-210^\circ$  (Maquenne).

Analysa (Micro-Dumas) Subst. 0 g. 003668 N 0,84 cm<sup>3</sup> (20° et 765 mm.)  
N Tr. 18,92 Calc. pour C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 10

ce qui correspond bien à la semicarbazone du monobenzoate de l'aldéhyde glycolique.

#### § 4. Monophénylacétate du glycol.

On opère dans les mêmes conditions et sur les mêmes quantités relatives que pour le benzoate. On rencontre les mêmes difficultés quand on cherche à isoler l'aldéhyde. Le produit manifeste également les propriétés aldéhydiques et fournit une semicarbazone, qui, après recristallisation, fond à 137-138°. (Maquenne).

Analysa (Veibel). Subst. 0 g. 2520 SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (t = 0,101) 10,4 cm<sup>3</sup>  
N Tr. 5,83 Calc. pour C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> 5,95

C'est donc bien la semicarbazone du monophénylacétate de l'aldéhyde glycolique.

#### B. — Oxydation periodique.

Comme on le voit, l'oxydation chromique conduit certainement aux esters de l'aldéhyde glycolique que nous avons en vue, mais la solution est défectueuse puisque nous n'arrivons pas à isoler l'aldéhyde, à l'état libre, en quantité suffisante pour l'étudier.

Nous avons pensé qu'on pourrait recourir à une autre réaction d'oxydation, qui a déjà donné des résultats appréciables entre les mains de L. Palfray et M<sup>me</sup> S. Sabetay (11), à savoir l'oxydation periodique des monoesters du glycérol. Même si les rendements ne devaient pas être très élevés, nous pouvions espérer obtenir une quantité convenable d'aldéhyde ou au moins confirmer les résultats de l'oxydation chromique des monoesters du glycol.

Par analogie avec ce qui précède, nous avons commencé par le butanoate.

#### Préparation du monobutanoate du glycérol.

Nous avons chauffé à l'autoclave, à 180°, pendant 8 heures, un mélange de 27 g. de butanoate de potassium (1/4 mol.) avec 27 g. de monochlorhydrine du glycérol (1/4 mol.).

Le produit de la réaction est traité par l'eau puis extrait à l'éther et distillé sous 1 mm. Le produit ne passe pas à un palier fixe, ce qui s'explique par le fait qu'à côté du monoester il contient encore du di et du tributanoate, mais ceci ne nous gênera pas, parce que l'acide periodique n'attaque que les monoesters.

(11) L. PALFRAY et M<sup>me</sup> S. SABETAY, *Bull. soc., chim.*, 1937, 4, 951.



Les 10 g. de butyrate ainsi obtenus sont additionnés de 200 cm<sup>3</sup> d'eau, 7 g. d'acide sulfurique et 3 g. de gardinol, puis on ajoute 15 g. de periodate de potassium. Suivant les indications de Palfray et Sabetay, on agite mécaniquement le mélange pendant 1 heure. Au bout de ce temps, on perçoit nettement une odeur de formol, ce qui signifie que la réaction a eu lieu.



On fait une extraction à l'éther, suivie naturellement par les lavages alcalins et acides comme nous l'avons déjà indiqué à propos des esters. On chasse l'éther et fractionne sous pression réduite. On obtient un corps qui passe à 156-158° sous 15 mm. et possède une odeur tout à fait semblable à celle du produit obtenu par oxydation chromique. Il possède les mêmes caractères aldéhydiques et donne une semicarbazone ayant le même point de fusion. Par fusion mélangée, nous n'observons pas de dépression, ce qui confirme la constitution attribuée au produit d'oxydation chromique. Malheureusement ici encore le rendement est tout à fait défectueux (9 à 10 0/0). N'ayant pas eu à notre disposition les matières premières nécessaires en assez grande abondance, nous n'avons pas pu poursuivre ces essais sur le butyrate.

Cependant nous n'avons pas négligé de faire les mêmes essais au sujet des esters benzoïques et phénylacétiques du glycérol. Nous les avons préparés et traités de la même façon. Ici encore nous avons obtenu les aldéhydes correspondants et les avons identifiés, par leur semicarbazone, avec le produit d'oxydation chromique. Mais les quantités obtenues étaient insuffisantes pour l'isolement d'un produit pur en quantité convenable.

Comme on le voit, les acidyloxyaldéhydes que nous avons en vue ont bien été obtenus, leurs semicarbazones ont été préparées et isolées à l'état de pureté. Mais le retour à l'aldéhyde n'a pu être réalisé.

\*  
\*  
\*

Pour ne pas rester sur cet échec, nous avons voulu du moins tenter, en nous limitant au plus accessible d'entre eux, celui qui dérive de l'acide benzoïque, de préparer l'alcool correspondant en quantité suffisante pour pouvoir consentir les pertes que nous savions inévitables et isoler enfin un échantillon authentique de l'aldéhyde libre. La démonstration donnée pour le benzoate justifierait l'exactitude des résultats obtenus à partir des autres esters.

Par action du benzoate de potassium sur la chlorhydrine du glycol et suivant la technique ci-dessus décrite, nous avons préparé 400 g. de monobenzoate. Il s'agissait d'abord de le purifier et spécialement de le débarrasser de la chlorhydrine qui, facilement entraînable, souillerait finalement l'aldéhyde lui-même. Ceci nous a obligé à des fractionnements répétés et minutieux et par conséquent, à entraîné des pertes importantes, si bien que nous n'avons

isolé, en dernière analyse, que 250 g. de monobenzoate par exempt d'halogène (réaction au fil de enivre).

Le monobenzoate pur a été alors soumis à l'oxydation chromique. Après traitement ordinaire, nous avons isolé la portion riche en aldéhyde (20 0/0 par oximation). Enfin par fractionnement de cette portion nous avons isolé 10 g. de fraction de tête, celle qui contient surtout de l'aldéhyde. On les a mis à la chambre froide maintenue à  $-18-20^{\circ}$ . Au bout de 2 jours, le tout était pris en masse. Ce solide a été dissous dans l'éther où il est très soluble. La solution, additionnée d'éther de pétrole, a été mise à son tour à la chambre froide où elle a cristallisé. Les cristaux parfaitement blancs fondent à  $67^{\circ}$  (Maquenne). A partir de ces cristaux, la semicarbazone se forme immédiatement. Recristallisée dans l'alcool, elle fond à  $210^{\circ}$  (Maquenne). Par fusion mélangée avec le produit obtenu précédemment, pas de dépression. Ce qui démontre que c'est bien l'aldéhyde que l'on obtient par l'oxydation chromique de l'alcool, même quand on ne peut pas le débarrasser complètement des traces d'alcool entraîné. Sur ce produit pur nous avons tenu à refaire une analyse pour confirmer les résultats déjà obtenus et même une cryoscopie pour éliminer l'objection d'une polymérisation possible.

Analyse : Subst. 4 mg. 036  $\text{CO}_2$  9 mg. 712  $\text{H}_2\text{O}$  1 mg. 768

Tr. C 65,62 H 4,92 Calc. pour  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$  65,90 et 4,87

Cryoscopie (dans le benzène). Subst. 0 g. 2418 Benzène 8 g. 88.

$\Delta^{\circ}$  0°,75 Poids moléculaire trouvé 188

### Conclusion

Notre travail avait pour objet d'étendre les travaux de L. Palfray et de M<sup>me</sup> et M. S. Sabetay sur la préparation des éthers de l'aldéhyde glycolique. Ces auteurs ont indiqué 3 voies pour la préparation de ces éthers :

1° Réaction du bromacétal sur un alcool sodé, puis hydrolyse de l'acétal obtenu.

2° Oxydation en milieu homogène des  $\alpha$  éthers du glycérol par le tétracétate de plomb.

3° Oxydation de ces mêmes éthers du glycérol par le periodate de potassium en milieu aqueux.

Nous avons examiné la possibilité d'obtenir ces aldéhydes par oxydation directe des éthers du glycol. Nous avons trouvé que cette méthode n'est applicable qu'aux éthers dérivant du phénol. Dans le cas des alcools, nous avons constaté que la fragilité de la fonction éther est trop grande et se signale par une rupture de la fonction éther.

Nous avons, d'autre part, préparé, par la méthode des acétals, deux nouveaux éthers de l'aldéhyde glycolique : l'un dérivant du menthol, l'autre du tétrahydroionol.

Comme les esters de l'aldéhyde glycolique n'ont pas été décrits jusqu'à maintenant, nous en avons préparé quelques uns par deux voies :

1° Oxydation des monoesters du glycol.

2° Oxydation des  $\alpha$  monoesters du glycérol par le periodate de potassium.

Nous avons ainsi constaté que les monoesters du glycol sont plus résistants à l'oxydation que les éthers, mais les aldéhydes obtenus sont plus difficiles à purifier que les éthers.

En somme, nous avons reconnu qu'on ne peut pas préparer les éthers de l'aldéhyde glycolique par oxydation des alcools correspondants, sauf ceux qui dérivent des phénols.

D'autre part, nous avons préparé quelques esters de l'aldéhyde glycolique en oxydant le monoester du glycol ou du glycérol.

Au cours de ce travail, nous avons préparé les corps suivants qui à notre connaissance n'ont pas encore été mentionnés, dans la littérature :

Phénéthoxyéthanol, acétate, allophanate.

Phénylpropoxyéthanol, acétate, allophanate.

Lauryloxyéthanol.

Acétate et allophanate du benzyloxyéthanol.

Allophanate du phényloxyéthanol.

Phénoxyacétate de phénoxyéthyle.

Tétrahydroionyloxyacétaldéhyde et son acétal diéthylique.

Menthyloxyacétaldéhyde, son acétal diéthylique et sa semicarbazone.

Monopélargonate du glycol, allophanate.

Allophanates du monoformiate, acétate, butyrate, benzoate et phénylacétate du glycol.

Esters butyrique, pélargonique, benzolque et phénylacétique de l'aldéhyde glycolique et leurs semicarbazones. Sauf celui de l'acide benzolque, ces esters n'ont pu être isolés à l'état de pureté.

Enfin en ce qui concerne les monobutyrate et phénylacétates du glycol qui n'avaient été que sommairement caractérisés, nous avons pu compléter leurs constantes.

Laboratoire de M. le Prof. PALFRAY.

Institut catholique de Paris.

## N° 16. — Action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures sur l'iodure mercurique; par E. MONTIGNIE.

(4.12.1940.)

L'étude des composés sulfurés agissant sur l'iodure mercurique nous donne le moyen d'obtenir facilement par voie humide le cinabre et le sulfoiodure  $HgI_2 \cdot 2HgS$ .

Les formes instables des sulfures métalliques, telles que  $\alpha ZnS$ ,  $\alpha NiS$  et  $Sb_2S_3$ ,  $FeS$  préparés à basse température réagissent aussi sur l'iodure pour donner le sulfure  $HgS$  noir.

### I. Action de l'hydrogène sulfuré sur l'iodure mercurique.

a) Solution aqueuse saturée de  $H_2S$ .

On obtient rapidement une coloration noire avec formation de

soufre; avec le temps on obtient un composé vert qui n'est autre que l'iodure mercurieux on a donc le premier stade de réaction :



la solution est très acide, elle donne avec l'azotate d'argent de l'iodure d'argent indice de la formation de HI et elle contient du mercure sous forme du complexe :  $(\text{HgI}_2, 2\text{HI})$ .

Si on fait agir une nouvelle quantité de  $\text{H}_2\text{S}$  on obtient rapidement le sulfure noir  $\text{HgS}$ , sans passer par le composé « couleur de tabac »  $\text{HgI}_2, 2\text{HgS}$ , désigné par Franchescbi (1). On a la réaction :



Le précipité de sulfure ne contient pas de mercure.

b) Solution aqueuse saturée de  $\text{H}_2\text{S}$  sur une solution d'iodomercurate de potasse.

Nous obtenons d'abord un précipité jaune orangé d'iodosulfure de mercure  $(\text{HgI}_2, 2\text{HgS})$  décrit par plusieurs auteurs : Rose (2), Palm (3), Rammelsberg (4).

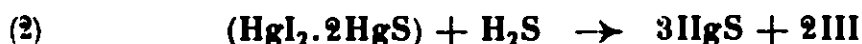
|                      |                            |                |
|----------------------|----------------------------|----------------|
| Matière : 0,210..... | HgS = 0,159                | Hg 0/0 = 65,41 |
| — : 0,512.....       | SO <sub>2</sub> Ba = 0,262 | S 0/0 = 7,05   |
| — : 0,350.....       | AgI = 0,350                | I 0/0 = 27,52  |

Calculé pour  $\text{HgI}_2, 2\text{HgS} = 919,79$ ; Hg 0/0 = 65,43; S 0/0 = 6,97; I 0/0 = 27,60.

Ce composé est très peu soluble dans une solution concentrée d'iodure de potassium ainsi que dans l'acide azotique concentré. Il se dissout facilement dans ce dernier si on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de  $\text{H}_2\text{S}$ . Il ne se dissout pas dans la solution de potasse. A chaud cette dernière le noircit en le transformant en sulfure et oxyde mercuriques; de même l'ammoniaque, la pyridine, la solution aqueuse d'hyposulfite de soude donnent  $\text{HgS}$  noir.

L'azotate d'argent donne facilement de l'iodure d'argent. Exposé humide à la lumière solaire ce complexe devient rapidement noir, il est beaucoup plus sensible que l'iodure mercurique.

Si maintenant on ajoute un excès de solution d'hydrogène sulfuré on obtient rapidement le sulfure mercurique noir. On a donc les réactions suivantes :

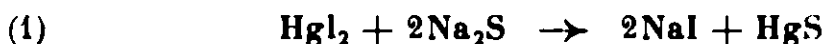


c)  $\text{H}_2\text{S}$  gaz sur la solution alcoolique d'iodure mercurique.

La réaction s'effectue comme dans le cas précédent mais moins nettement car l'iodure est relativement peu soluble dans l'alcool.

## II. Action du sulfure de sodium sur l'iodure mercurique.

a) Si nous faisons agir une solution concentrée de monosulfure sur  $\text{HgI}_2$  on obtient rapidement une disparition totale de l'iodure en donnant les anions  $\text{HgS}_2^{--}$ . On a la réaction :



si on ajoute de l'eau, tout le sulfure mercurique précipite :



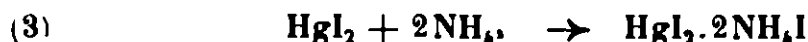
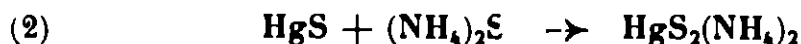
b) En faisant agir une solution diluée de  $\text{Na}_2\text{S}$  on obtient de suite du sulfure mercurique noir, de même avec la solution d'iodomercurate de potassium.

## III. Action du sulfhydrate d'ammonium sur l'iodure mercurique.

Il se forme presque instantanément du sulfure noir avec dégagement de chaleur. On observe ensuite que le précipité prend une couleur de tabac mais en aucun cas on n'obtient d'iodosulfure; les composés de cette teinte ne sont que des mélanges en proportions variables de sulfure et d'iodure de mercure.

Si on a opéré avec un grand excès de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  on observe au bout d'un certain temps que ce dernier précipité s'est transformé en sulfure mercurique rouge vif ou cinabre.

On a donc l'ensemble suivant des réactions :



Le liquide contient donc :  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  en excès,  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $(\text{HgI}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{I})$ ,  $\text{HgS}_2(\text{NH}_4)_2$ .

En opérant sur une solution d'iodomercurate de potassium on observe les mêmes réactions.

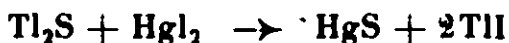
## IV. Action du pentasulfure de phosphore.

A froid et en solution aqueuse ce dernier donne du sulfure noir, la réaction est lente par suite de la décomposition progressive de  $\text{P}_2\text{S}_5$  au contact de l'eau :



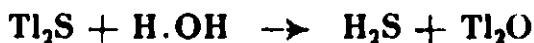
### V. Action du sulfure de thallium.

On sait que le sulfure de thallium se rapproche des sulfures alcalins par sa solubilité dans l'eau : 0,94 g. pour 100 cm. d'eau à 19°,9 ; solubilité en mol/litre  $4,8 \cdot 10^{-4}$ . Ce sulfure réagit assez rapidement par double décomposition :



Il se forme d'abord un composé brun mélange de  $\text{HgI}_2$  et de  $\text{HgS}$  en même temps que de l'iodure jaune de thallium, puis on recueille du sulfure noir mélangé de  $\text{ITl}$ .

La solution surnageante est alcaline par suite de l'action de l'eau sur le sulfure :

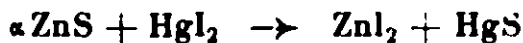


### VI. Action du sulfure de zinc.

Fraîchement précipité et séché rapidement à basse température ce sulfure donne facilement du sulfure mercurique noir. Avec un sulfure ancien, la réaction n'a pas lieu.

Nous voyons par conséquent que  $\text{ZnS}$  existe sous deux formes, une forme instable et une forme stable.

Brunner (5) et Bruni Padoa (6) admettent aussi l'existence de ces 2 variétés, la forme instable étant l' $\alpha\text{ZnS}$ , la forme stable le  $\beta\text{ZnS}$ . On a donc :



### VII. Action du sulfure de nickel.

Comme celui de zinc, le sulfure de nickel existe sous plusieurs états allotropiques ; en particulier le sulfure  $\alpha$ , le plus instable, obtenu par action du sulfure d'ammonium récent sur une solution neutre d'un sel de nickel et séché à basse température donne avec l'iodure mercurique du sulfure  $\text{HgS}$  et de l'iodure de nickel ; à 15°, et par agitation, on décèle la présence de l'iodure de nickel au bout de 24 heures.

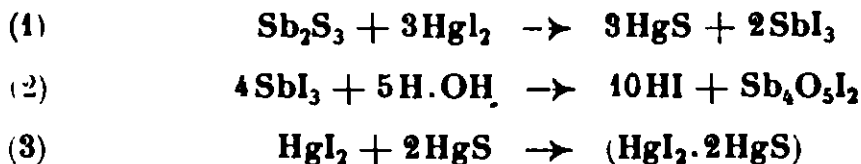
### VIII. Action du sulfure de fer.

Le sulfure ferreux a comme coefficient de solubilité en g/litre :  $6,2 \cdot 10^{-3}$  ; préparé dans les mêmes conditions que les sulfures précédents nous obtenons à peu près dans le même temps une solution d'iodure ferreux alors que le précipité contient du sulfure mercurique.

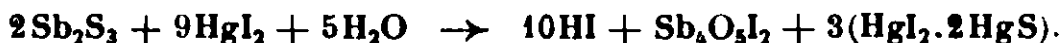
### IX. Action du sulfure d'antimoine.

Le sulfure  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  réagit à 10° au bout de 2 jours en donnant un liquide trouble blanc, il se forme de l'oxyiodure d'antimoine

$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{I}_2$  provenant de l'hydrolyse du triiodure d'antimoine. La solution présente en même temps une réaction fortement acide due à la présence d'acide iodhydrique. Le précipité contient  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{I}_2$  et le complexe orangé :  $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{HgS}$ . On a donc les réactions suivantes :



on a finalement :



#### X. Action du sulfure rose de manganèse.

Au bout de 12 heures on constate la formation d'iodure de manganèse et en même temps du sulfure mercurique noir, on n'obtient pas le sulfure double de manganèse et de mercure signalé par Feigl (7).

Pour les autres sulfures des métaux lourds nous n'obtenons aucune réaction à la température de 15°.

Pour les divers sulfures que nous venons d'étudier, nous constatons que seules leurs formes instables réagissent facilement dès la température ordinaire. Cela tient sans doute à leur coefficient de solubilité qui est plus élevé que pour les sulfures stables correspondants. L'action de ces sulfures est toujours de courte durée, dès que la variété stable est obtenue, la réaction cesse complètement.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) FRANCHESCHI, *Bull. Chim. Farm.*, 1916, 55, 481.
- (2) ROSE, *Pogg. Ann.*, 1828, 13, 59.
- (3) PALM, *Parm. Z. Russland*, 1862, 1, 47, 149, 188.
- (4) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, 1839, 48, 175.
- (5) BRUNNER, *Bull. Acad. Cracovie*, 1909, 293.
- (6) BRUNI et PADOA, *Atti. Accad. Lincei*, 1905, 5, 14, 2, 225.
- (7) FEIGL, *Z. anorg. Chem.*, 1926, 157, 269.

#### N° 17. — Action de l'iode sur le cuivre et de l'iode sur le mercure; par E. MONTIGNIE.

(14.12.1940.)

Nous étudions successivement l'action de l'iode sur une lame de cuivre, sur deux lames, l'action mutuelle de deux cristaux sur une même lame.

La formation des anneaux correspond à la diffusion de la vapeur d'iode à la surface du métal avec formation d'une couche d'iodure

cuivreux. Elle est influencée par la lumière qui agit sur la formation des anneaux et décompose les produits obtenus.

Pour le mercure, la formation des anneaux est liée à l'action progressive de l'iode avec formation d'iodure mercurieux, puis d'iodure mercurique.

### *Action de l'iode sur le cuivre.*

**Généralités.** — L'action de l'iode sur le cuivre a été étudiée par plusieurs auteurs. Fizeau (1) en déposant un fragment d'iode sur une lame de cuivre voyait se former une série d'anneaux colorés. Reboul (2) a étudié les phénomènes d'adsorption qui se produisent dans ce cas. Dans ces derniers temps R. Dubrisay (3) dans son mémoire « sur l'action des vapeurs sur les métaux » signale quelque cas intéressants de cette action de l'iode sur le cuivre.

J'étudie ici le problème d'une façon plus étendue en envisageant l'action de l'iode sur une lame seule, sur deux lames et l'action mutuelle de deux cristaux d'iode sur une même lame. En passant en revue les cas qui peuvent se présenter, nous pouvons expliquer assez aisément la façon d'agir de l'iode sur le cuivre.

Nous utilisons de l'iode bisublimé et des plaques de laiton titrant 70 0/0 de cuivre.

Sauf indication contraire, nous opérons en atmosphère limitée, à la température ordinaire du laboratoire.

#### *1. Action de l'iode sur une lame à l'air libre et en lumière diffuse.*

Si on dépose un cristal d'iode sur une lame de laiton on observe au bout de cinq minutes la formation d'une plage grise autour du cristal, cette plage est entourée d'une auréole jaune. Cette auréole diminue et il se forme à ses dépens un anneau noir. Au bout d'une demi-heure, on note la disparition de la plage grise qui a fait place à une plage jaune bordée d'un anneau noir et la formation d'une zone diffuse extérieure où les vapeurs d'iode commencent à agir sur le cuivre. Au bout de quatre heures on a toujours une plage jaune, un anneau noir, une zone jaune diffuse mate. Au bout de cinq heures, l'anneau noir grandit, il est entouré d'une zone jaune et d'une zone grise à bords flous. Au bout de six heures la réaction se termine par suite de la volatilisation complète de l'iode.

La plaque de laiton présente alors les anneaux suivants :

- un anneau jaune central.
- un anneau noir.
- un anneau jaune.
- un anneau gris à bords flous.

(1) FIZEAU, *Ann. Chim. Phys.*, 1861, 63.

(2) REBOUL, *Journ. Phys. et du Radium.*, 1933.

(3) DUBRISAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 5, 6, 10, 1549.



## II. *Action de l'iode sur une lame en atmosphère limitée et en lumière diffuse.*

a) *Atmosphère non saturée de vapeur d'iode.* — Nous mettons une lame de laiton sur laquelle nous déposons un cristal d'iode sous un petit cristallisoir de 40 mm. de haut et 70 mm. de diamètre. Au début, nous observons exactement la même formation d'anneaux que dans le cas précédent. Au bout de quatre heures, il se développe un anneau plus important que dans l'expérience I. avec des zones diffuses extérieures. Au bout de cinq heures : plage jaune anneau noir, faible plage jaune, zone grise floue. Au bout de six heures, disparition du cristal; la plaque présente alors les anneaux suivants :

un anneau jaune central,  
un anneau noir,  
un anneau jaune,

l'anneau noir est plus important que dans le cas précédent, l'anneau gris fait défaut, il n'existe qu'une zone grise floue.

b) *Atmosphère saturée de vapeur d'iode.* — On constate dans ce cas la formation d'une plage grise entourée d'une légère bordure noire. Au bout d'une heure, même aspect avec zone extérieure diffuse. Après quatre heures, la plage s'étend et devient jaune grisâtre, elle est bordée d'un cercle noir à contours imprécis. Après six heures, la plage continue à s'étendre. Après huit heures elle présente près du cristal d'iode une zone rouge brune diffuse.

La plaque présente donc un aspect nettement différent de celui des expériences précédentes.

## III. *Action de l'iode sur une lame à l'air libre et en lumière solaire.*

Il ne se forme plus d'anneaux colorés. Autour du cristal d'iode, on note une zone noire qui disparaît peu à peu pour laisser place à une faible teinte irisée autour du cristal.

En reportant la lame en lumière diffuse, on obtient autour de la zone noire une zone jaune qui finit par remplacer totalement la première.

4. Interposons un obstacle sur le trajet de formation des anneaux, par exemple une lame de verre perpendiculaire au plan de la lame, les anneaux ne se forment que sur la partie libre, il n'y a pas de phénomène de réflexion.

5. Si on recouvre le cristal d'iode d'un petit flacon de 5 cm<sup>3</sup> par exemple, on constate au bout de quelques heures la formation d'un anneau jaune autour du goulot, le centre est noir. Après une demi-journée, le centre noir disparaît et on n'a plus qu'une plage jaune uniforme. Ce cas se rapproche de celui signalé par Dubrisay (*loc. cit.*).

# VI. *Lame de cuivre sous tube fermé. — Action de la lumière.*

Dans un tube horizontal fermé on place une lame de cuivre et au fond du tube un cristal d'iode on constate que la face éclairée est notablement plus attaquée que la face obscure.

On obtient une plage jaune, une zone grise, une zone noire; le côté non éclairé présente les mêmes zones mais plus rétrécies.

Avec un tube vertical, l'action de l'iode est beaucoup plus lente.

# VII. *Lame chauffée sous tube fermé.*

En chauffant de l'extérieur à l'aide d'un microbrûleur une lame sur laquelle on a déposé un cristal d'iode on constate que les anneaux se forment régulièrement sans déformation, alors qu'en chauffant à l'air libre les anneaux sont légèrement déviés dans le sens de la propagation de la chaleur.

# VIII. *Lame percée d'un trou sous tube fermé.*

Si un cristal d'iode est placé sous le trou, il se forme à la partie inférieure d'abord une plage orangée, puis une zone jaune et une zone noire; à la partie supérieure on note une zone grise ayant le trou comme centre et limitée par 2 arcs d'hyperbole.

Avec un tube vertical, on obtient les anneaux habituels, ceux-ci avant de franchir la zone du trou s'incurvent légèrement.

# IX. *Influence des irrégularités de la plaque.*

Déposons un cristal d'iode sur une pièce de bronze de 10 centimes, on constate que l'iode attaque d'abord toutes les parties en relief qu'il blanchit en faisant ainsi ressortir très nettement tous les traits du dessin.

10. Un champ magnétique n'a aucune action sur la formation des anneaux, de même les radiations des composés radioactifs tels que l'oxyde de thorium, les sels d'uranium.

Le courant électrique n'a aucune action.

# *Action de l'iode sur deux lames.*

1. Sur une plaque de laiton plaçons un cristal d'iode et disposons une seconde plaque parallèle à la première distante de 1/2 cm. Au bout d'un jour, nous constatons sur la plaque inférieure les anneaux habituels; sur la face inférieure de la seconde plaque se développent des anneaux symétriques.

2. Si le cristal d'iode est mis sous les 2 plaques de laiton on obtient une partie centrale grise entourée d'une auréole jaune pâle, le reste de la lame est gris; la seconde lame est beaucoup moins attaquée que la première, la partie inférieure est grise, la partie supérieure est légèrement grisâtre sur le pourtour.

3. Si les lames précédentes sont percées d'un trou et mises en regard l'une de l'autre, la face inférieure de la première plaque est

entièrement grise, la face supérieure n'est grise que sur le pourtour ; la face inférieure de la deuxième est identique à la précédente quant à la face supérieure elle n'est que légèrement grise sur le pourtour.

4. Si les lames sont verticales et le cristal d'iode à égale distance des deux on constate une attaque des deux faces regardant l'iode à leurs parties inférieures, les faces extérieures sont peu attaquées surtout les sommets qui restent à peu près intacts.

5. En mettant dans un tube fermé horizontal les 2 plaques, déposant le cristal d'iode sur la lame inférieure et chauffant la lame supérieure de l'extérieur à l'aide d'un micro brûleur on voit se développer sur la lame autour de l'iode les anneaux habituels. La lame chauffée comprend au-dessus du cristal d'iode une plage noire entourée d'une zone grise et d'une plage jaune.

6. Le champ magnétique ne produit aucune réaction particulière sur la disposition des anneaux ; il en est de même des diverses radiations émises par les corps radioactifs.

#### *Action mutuelle de deux cristaux d'iode sur une même lame.*

Sur une lame de cuivre en atmosphère limitée on dispose deux cristaux d'iode on constate que les anneaux se forment à la façon habituelle autour de chaque cristal, sans se gêner mutuellement, ils finissent par se rencontrer et au bout de 2 jours on observe autour de chaque cristal une plage jaune, une plage noire, une plage jaune sans phénomène d'interférence.

Si les cristaux sont égaux et assez rapprochés, la zone noire peut faire défaut, il n'y a qu'une zone jaune limitée par un cercle noir et une zone à contours imprécis.

Si les cristaux sont pointus, les anneaux ont des formes exactement calquées sur celles des cristaux, ce qui prouve que les molécules extérieures des cristaux diffusent avec la même vitesse dans le milieu extérieur.

En frottant la lame de cuivre avec un linge on obtient une image nette et durable des anneaux ; le point où se trouvait le cristal d'iode est comme déprimé et entouré d'une enceinte délimitant nettement le contour primitif du cristal.

#### *Explication de la formation des anneaux.*

A l'air libre, l'iode réagit d'abord sur le cuivre pour donner l'iodure cuivreux qui absorbe à l'état naissant une certaine quantité d'iode en donnant un corps gris. Cette absorption est superficielle et le composé obtenu qui n'est pas un polyiodure est instable (1),

(1) Le composé gris obtenu n'est pas un polyiodure ; l'iode en effet se fixe sur l'iodure cuivreux fraîchement préparé, comme nous en avons fait l'expérience, à l'obscurité pour donner un composé abandonne facilement son iode à l'éther ou au benzène et nous avons trouvé que ICu en atmosphère saturée d'iode à 15° et à l'obscurité n'absorbe que 1 0/0 d'iode au bout de 10 jours. Nous n'obtenons par conséquent qu'une teneur en iode de 67,6 0/0 au lieu de 68 à 95 0/0 pour les polyiodures de cuivre allant de ICu à I<sub>10</sub>Cu si toutefois ils existent.

il se décompose à l'air en iodure cuivreux jaunâtre, d'où formation d'un anneau jaune.

A une certaine distance du cristal d'iode  $\text{ICu}$  forme une couche monomoléculaire et il se décompose partiellement à cette limite suivant la réaction :



l'iode libéré réagit sur  $\text{ICu}$  pour donner l'anneau noir qui est le composé d'absorption précédent.

Les vapeurs provenant du cristal d'iode peuvent aussi réagir sur le cuivre libéré amorphe (les propriétés de ce cuivre ne sont plus les mêmes que celles du cuivre métal). On conçoit dès lors la formation de l'anneau noir.

Ce dernier devient un centre de formation d'anneaux secondaires; en effet au bout d'une demi-heure on aperçoit sur la lame, autour de cet anneau une zone d'attaque diffuse, les réactions précédentes se poursuivent comme si on avait affaire au cristal d'iode initial.

Telle est l'explication que l'on peut donner de la formation des anneaux observés à la surface du métal.

Les expériences 1 à 5 s'expliquent ainsi aisément. Pour l'expérience 6, l'action de la lumière active les décompositions des iodures de cuivre (2) on observe ainsi une réaction plus intense pour le côté éclairé.

*Expérience 8.* — La partie inférieure de la lame se comporte comme si le cristal d'iode avait été déposé à l'emplacement du trou. En tube fermé, la saturation de l'atmosphère par les vapeurs d'iode se produit rapidement et on obtient de ce fait une plage grise à la partie supérieure de la lame comme dans le cas de l'expérience II b.

L'expérience 9 montre l'influence des irrégularités de la lame; la propagation des anneaux est arrêtée par les irrégularités du milieu, la vitesse de corrosion des vapeurs d'iode est différente pour les creux et les saillies.

#### *Action de l'iode sur 2 lames.*

1. La vapeur d'iode attaque les 2 plaques de la même façon exactement comme si on avait déposé un cristal d'iode sur chaque plaque.

2. Il se forme sur la plaque inférieure des anneaux comme si le cristal d'iode avait été déposé sur la plaque. La partie inférieure de la plaque supérieure est grise, l'atmosphère s'est saturée en vapeur d'iode, on revient dès lors à l'expérience II b.

3. La diffusion des vapeurs d'iode se fait verticalement en passant par les 2 trous, il y a saturation de l'atmosphère et on revient ici encore à l'expérience II b.

4. Les vapeurs lourdes d'iode attaquent la partie inférieure des lames après saturation de l'atmosphère.

5. La vaporisation de l'iode activée par la plaque chauffée crée autour de cette dernière une atmosphère saturée en vapeur d'iode on revient alors à l'expérience II b. L'anneau jaune provient de la

décomposition du composé noir par la chaleur avec libération d'iodure cuivreux.

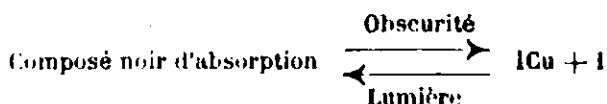
*Action de l'iodure sur le mercure.*

1. Un cristal d'iode déposé sur le mercure sous un verre de montre donne au bout de quelques minutes une série d'anneaux. Autour de l'iode se développe un anneau gris puis un noir à contour bien délimité et ensuite une série d'anneaux irisés verdâtres à contours imprécis. Ces divers anneaux sont formés d'iodure mercurieux ; les premiers sont décomposés par la lumière et deviennent noirs.

Au bout de cinq minutes il se forme près du cristal d'iode une coloration rouge, l'iodure mercurieux attaqué par les vapeurs d'iode donne de l'iodure mercurique. Après 1 heure au maximum la réaction est terminée et on constate alors autour du cristal d'iode une zone rouge vif, une zone rouge brun qui est un mélange des 2 iodures et un cercle noir diffus d'iodure mercurieux partiellement détruit par la lumière.

Le verre de montre supérieur est tapissé au bout de 2 heures de cristaux microscopiques rouges d'iodure mercurique.

(2) La lumière décompose l'iodure cuivreux en le noircissant superficiellement, une trace d'iode catalyse la réaction d'autre part à la lumière  $\text{ICu}$  et  $\text{I}$  redonnent le composé noir, on a donc :



Si l'expérience est faite à l'air libre on constate au bout de 5 minutes une zone rouge vif autour du cristal d'iode, un anneau noir, des anneaux verdâtres qui finissent par s'étaler sur toute la surface du mercure. L'anneau rouge central croît aux dépens du 2<sup>m</sup>e anneau qui est progressivement remplacé par un cercle rouge brun ; les anneaux verdâtres finissent par déborder le mercure et on constate sur le verre de montre un dépôt microscopique d'iodure mercurieux.

Les composés radioactifs n'ont aucune action sur la formation des anneaux.

2. Dans un tube à essai horizontal, introduisons un cristal d'iode et une petite nacelle contenant du mercure ; au bout de quelques minutes il se forme une couche superficielle verdâtre qui finit par occuper toute la surface du métal qui présente alors de belles irisations. Il apparaît ensuite une plage rougeâtre qui s'étend vers le milieu du mercure puis avec le temps sur toute sa surface. Cette pellicule peut être facilement séparée du mercure sous jacent qui reste intact.

3. Dans un tube vertical on met du mercure et on suspend un nouet contenant de l'iode on constate au bout d'une demi-heure un sublimé verdâtre sur le tube juste au-dessus du mercure. Le mer-

enre s'est recouvert d'une pellicule grise. L'anneau vert rougit peu à peu et finit par se transformer totalement en iodure rouge.

L'explication de la formation des anneaux est aisée. L'iode à la température ordinaire possède une tension de vapeur supérieure à celle du mercure. Il se combine au mercure en excès pour donner l'iodure mercurieux; ce dernier forme un film à la surface du mercure les vapeurs d'iode viennent réagir sur lui pour donner l'iodure mercurique rouge.

## N° 18. — Réactions entre solides; par E. MONTIGNIE.

(28.12.1940.)

Les réactions par contact entre deux solides à une température nettement inférieure à leurs points de fusion font l'objet de cette étude. Elles nous permettent de tirer certaines conclusions sur les phénomènes de diffusion qui se produisent dans ce cas. Cette diffusion est fonction de la température, du temps de chauffe. Elle dépend dans une certaine mesure de la similitude des réseaux cristallins, bien qu'il y ait des exceptions. Pour les métaux elle dépend du mode de cristallisation de ces derniers.

Parmi les diverses réactions qui peuvent se produire entre deux solides, les réactions de contact à une température nettement inférieure à leurs points de fusion sont les plus intéressantes. Elles n'ont pas seulement un intérêt pour la chimie pure mais elles peuvent recevoir des applications techniques.

Pour ces réactions, nous utilisons les corps sous forme de comprimés de mêmes dimensions que nous introduisons dans un tube fermé; on peut aussi introduire dans un tube à essai le premier composé réduit en poudre, le compresser et comprimer le second au-dessus du premier.

### 1. *Système chromate de thallium-magnésie.*

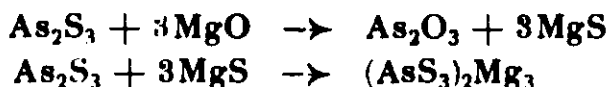
Chauignons à 300° pendant 1 heure: l'anhydride chromique provenant de la décomposition partielle du chromate vient s'unir à la magnésie pour donner du chromate de magnésie qui colore en jaune la magnésie; d'autre part dans le chromate de thallium on peut déceler une trace de magnésie par les méthodes analytiques habituelles.

### 2. *Système iodure de thallium-magnésie.*

En chauffant à la même température et pendant le même temps on constate que l'iodure de thallium contient une trace de magnésie.

### 3. *Système sulfure d'arsenic-magnésie.*

En chauffant pendant 3 heures à 300° on observe ce qui suit : le sulfure  $\text{As}_2\text{S}_3$  perd une partie de son soufre et se transforme partiellement en sulfure rouge  $\text{As}_2\text{S}_2$ . Dans la magnésie on trouve du sulfoarsénite provenant de l'action de  $\text{As}_2\text{S}_3$  sur le sulfure de magnésium, ce dernier résultant de l'action de  $\text{As}_2\text{S}_3$  sur la magnésie :



Si les composés ne sont pas parfaitement secs on constate au bout d'un quart d'heure de chauffe un dégagement d'hydrogène sulfuré noircissant le papier à l'acétate de plomb, dégagement résultant de l'action de l'eau sur le sulfure de magnésium.

### 4. *Système sulfure d'arsenic-oxyde de bismuth.*

En chauffant à 200° pendant 3 heures on obtient encore un culot de réalgar  $\text{As}_2\text{S}_2$ . La surface de séparation des 2 composés est noire par suite de la formation de sulfure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  qui diffuse aussi dans la masse d'oxyde.

### 5. *Système sulfure d'arsenic-oxyde de mercure.*

Dans les mêmes conditions que précédemment on obtient un culot rouge foncé formé de réalgar contenant du sulfure mercurique et une surface de séparation noire de sulfure mercurique.

### 6. *Système sulfure d'arsenic-minium.*

On obtient encore un culot rouge de bisulfure et une importante surface de séparation noire de sulfure de plomb. Ce même sulfure donne des traces noires dans la masse du minium.

### 7. *Système sulfure d'arsenic oxyde de molybdène.*

Même culot rouge de réalgar et surface de séparation brune de sulfure de molybdène  $\text{MoS}_3$  diffusant régulièrement dans l'oxyde. Si les corps ne sont pas suffisamment secs on observe un faible dégagement d'hydrogène sulfuré.

Dans cet ensemble de réactions au sulfure d'arsenic on note la décomposition du sulfure en réalgar  $\text{As}_2\text{S}_2$  ; la diffusion du soufre naissant s'accomplit facilement et l'attaque des oxydes se fait à des températures beaucoup moins élevées que dans les cas habituels des réactions du soufre sur ces mêmes oxydes.

Les phénomènes de diffusion réciproque peuvent s'expliquer de la façon suivante :

Les molécules des corps à l'état solide possèdent des vitesses différentes suivant leur position; celles qui se trouvent à la surface du corps sont animées d'une vitesse plus grande que les autres parce que leur mouvement s'effectue plus librement. Ces mouvements particuliers produisent le phénomène de la diffusion à la surface de séparation des deux corps.

Cette diffusion est fonction :

1° De la température.

Si nous chauffons à 100° le système  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{HgO}$  on n'observe aucune diffusion, de même pour  $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ ; tandis qu'à 200° la réaction est très nette.

2° De la durée de la chauffe.

On note dans tous les cas une augmentation du phénomène de diffusion avec le temps.

3° Elle paraît dépendre de la décomposition plus ou moins rapide de l'un des corps mis en réaction.

Aussi le sulfure d'arsenic se décompose aisément par la chaleur: l'iodure de thallium dès 170° subit une transformation allotropique qui agirait plus facilement; mais cette condition n'est pas une condition suffisante, car pour le système chromate de thallium-magnésie, les 2 composants ne sont décomposés qu'à température élevée et cependant la diffusion réciproque s'observe très facilement à la température de 300°.

4° Dans une certaine mesure, la diffusion dépendrait de la similitude des réseaux cristallins.

C'est ainsi que  $\text{As}_2\text{S}_3$  et  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  appartiennent au système orthorhombique.  $\text{MgO}$  et  $\text{ITl}$  sont cubiques,  $\text{ITl}$  jaune se transforme au-dessus de 170° en iodure rouge cubique.  $\text{HgS}$  cinabre en prismes hexagonaux ne donne pas de diffusion réciproque avec  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  qui est orthorhombique, avec  $\text{As}_2\text{O}_3$  qui est cubique, avec  $\text{PbO}$  qui appartient au système rhombique. A 200° pendant 5 heures on n'obtient dans les 3 cas aucune réaction. A 400° pendant 3 heures on obtient des gouttelettes de mercure à la partie supérieure du tube pour les tubes 1 et 3; le cinabre est transformé en métacinabre noir. Avec l'anhydride arsénieux on n'observe pas de formation de mercure mais il se produit un sublimé abondant de  $\text{As}_2\text{O}_3$  octaédrique, on obtient une masse de  $\text{As}_2\text{O}_3$  porcelanique. Les gouttelettes de mercure proviennent de la décomposition partielle du cinabre :



Nous n'obtenons pas ici de phénomène de diffusion réciproque, ni la réaction signalée par Berthier (1) qui obtenait à partir du sulfure de mercure et de l'oxyde plomb, du plomb et de l'anhydride sulfureux :



La similitude des réseaux cristallins semble donc une condition

(1) BERTHIER, *Ann. Chim. Phys.*, (2), 1828, 39, 247.



nécessaire, elle n'est cependant pas suffisante; nous constatons qu'en faisant agir  $\text{As}_2\text{S}_3$  sur  $\text{MoO}_3$  3 heures à  $200^\circ$  nous obtenons une diffusion très nette de sulfure de molybdène à travers la masse de l'oxyde, la surface de séparation est nettement noire.  $\text{As}_2\text{S}_3$  s'est converti en  $\text{As}_2\text{S}_2$  et le soufre naissant attaque l'oxyde de molybdène. Les deux composés appartiennent cependant à deux systèmes différents :  $\text{As}_2\text{S}_3$  est orthorhombique tandis que  $\text{MoO}_3$  est du système rhomboédrique.

Dans le domaine des métaux, l'étain et le plomb appartiennent aux même système cristallin, le système cubique; on observe une diffusion réciproque très nette pour la température de  $270^\circ$  maintenue pendant 10 heures, de même pour le système zinc-plomb maintenu à  $320^\circ$  pendant 7 heures.

Par contre le système zinc-étain ne donne lieu à aucune diffusion, bien qu'à cette température l'étain soit fondu et ait coulé sur la masse de zinc. On sait que dans ce cas la solubilité réciproque est nulle. Nous avons cependant 2 métaux appartenant au même système cristallin, le système cubique.

Dans les deux premiers cas, nous pouvons invoquer la facile diffusion du plomb dans les métaux. On sait en effet que le plomb diffuse dans l'or, le thallium, le mercure et même dans le plomb et les sels de plomb; ceci tient vraisemblablement à la présence dans ce métal de très grandes cristallites (cristaux dendritiques) que l'on obtient aisément en maintenant longtemps le métal un peu au-dessous de sa température de fusion.

Pour le système bismuth-étain maintenu 7 heures à  $250^\circ$  on n'obtient aucune réaction. Les 2 métaux appartiennent à 2 systèmes cristallins différents : rhomboédrique pour le bismuth, cubique pour l'étain.

Pour le système bismuth-plomb maintenu 7 h. à  $300^\circ$  on observe une très légère diffusion du plomb dans le bismuth avec oxydation superficielle mais il n'y a pas de diffusion du bismuth dans le plomb; la facile diffusion du plomb dans les métaux est seule en cause dans ce dernier cas et il n'y a pas de phénomène de diffusion réciproque.

#### N° 19. — Chaleurs de combustion du phénol, du *m*-créaol et de leurs éthers; par M. Mariua BADOCHÉ.

(17.12.1940.)

Les chaleurs de combustion de deux phénols et de trois éthers ont été mesurés; ce sont : le phénol, 7756,9 cal.; le *m*-crésol, 8185,2 cal.; l'anisol, 8351,3 cal.; le phénétol, 8630,8 cal.; le *m*-méthoxyméthylbenzène, 8647,8 cal.; ces résultats sont rapportés à la combustion isothermique à  $17^\circ$  et à vol. const. de 1 g. de substance (vide).

A partir de ces valeurs, on a pu vérifier que l'addition de  $\text{CH}_2$  à un atome de carbone augmente la chaleur de combustion d'une valeur voisine de 153,5 k.-cal.; tandis que l'addition de ce même  $\text{CH}_2$  à un atome d'oxygène phénolique conduit à une augmentation de 171,5 k.-cal.

Enfin, on a constaté que l'addition d'un atome d'oxygène au carbone benzénique (phénol) entraîne une perte de chaleur de combustion de 51 k.-cal.

Lorsqu'on recherche dans la littérature, la chaleur de combustion du phénol, on constate que les différentes valeurs indiquées jusqu'à ce jour présentent une divergence appréciable. Ces valeurs, datent du début de l'emploi de la bombe en calorimétrie, elles ont été faites de 1886 à 1888 par Stohmann et ses collaborateurs (1) d'une part, et par Berthelot, Vieille et Longuinine (2), d'autre part. Si, depuis cette époque le phénol, bien que d'un accès facile, n'a pas suscité de nouvelles recherches, c'est qu'à ce moment, Berthelot avait apporté une attention particulière à cette détermination. Une vingtaine de mesures avaient été faites avec Vieille d'abord, avec Longuinine l'année suivante; à la suite de plusieurs séries de déterminations, ils arrivèrent aux moyennes de 7835,6; 7815,9 et 7805,1 cal./g., tandis que Stohmann n'avait trouvé que 7716 cal./g. Devant de tels chiffres, on hésite évidemment avant de fixer son choix.

Certains faits tendent à montrer que les valeurs de Berthelot sont trop fortes; en effet, dans le mémoire avec Longuinine, les auteurs adoptent pour chaleur de combustion du naphthalène 9692 cal./g. valeur qui résulte, disent-ils, de 27 déterminations faites par des groupes d'expérimentateurs distincts et sur des échantillons différents.

Or, d'après des travaux plus récents, ceux de Verkade et Coops (3) en particulier, il ressort que la chaleur de combustion du naphthalène est de 9616 cal./g. (air), soit un écart de 0,7 0/0 entre les deux nombres. On est en droit de supposer que cette plus-value subsiste également pour le phénol, et si à la valeur de Berthelot, on fait subir une réduction de 0,7 0/0 on arrive au chiffre de 7761 cal./g. Nous verrons par la suite que nos propres déterminations nous ont conduit à une moyenne très voisine de ce nombre.

Si le phénol est une substance facile à se procurer, il n'en reste pas moins qu'on éprouve quelques difficultés à obtenir de bonnes combustions du fait de sa volatilité. Pour y arriver, il est nécessaire de mettre le phénol à l'abri de l'évaporation pendant le laps de temps qui sépare la pesée de la combustion. Nous n'avons trouvé aucune indication sur la façon dont furent effectuées les combustions antérieures aux nôtres. Cependant, nous avons reconnu que si on se contente de poser la pastille de phénol sur la nacelle comme on le fait habituellement, on obtient chaque fois des combustions incomplètes. Les gaz issus de la combustion possèdent une forte odeur aromatique et les résultats qui en découlent conduisent à des valeurs plus faibles, 0,25 0/0 environ, que si l'on protège la substance contre l'évaporation.

Berthelot le premier, a préconisé, pour les substances solides volatiles, l'emploi de sacs à parois minces de gélatine ou de collodion, ce dispositif nécessite un tarage préalable du combustible auxiliaire. Nous avons pu éviter cette opération supplémentaire,

qui est en même temps une source d'erreur, en utilisant le dispositif suivant : la pastille de phénol repose, comme à l'ordinaire, sur la mèche de coton poudre placée dans la nacelle ; on coiffe ensuite la pastille par une légère cloche de verre, 0,2 g. à 0,3 g., à parois très minces et à bords nets, une brèche étroite est ménagée pour le passage de la mèche servant à la mise de feu. Après la combustion, on retrouve le verre fondu en une bille pleine sans occlusion de substance, ni de charbon.

Nous avons cherché également, lors de la mise en pastille, à protéger autant que possible, le phénol contre l'humidité atmosphérique. Le pastilleur était constitué par un tube de verre épais de 12 mm. de diamètre et par un piston de verre. Le phénol était introduit directement dans le moule par distillation dans le vide. Pour cela, on place le moule à l'intérieur d'un tube à essai, qui est adapté ensuite à l'appareil distillatoire. Pendant la distillation, du phénol liquide coule dans le moule et se solidifie à la partie inférieure. Quand le moule est rempli aux trois quarts, on arrête la distillation, on réchauffe le tube à essai vers 40° pour faciliter le démoulage. On sort le pastilleur, on démoule immédiatement à l'aide du piston de verre ; on découpe les pastilles à la dimension voulue et on les conserve dans un dessiccateur en présence d'acide sulfurique.

En dehors du phénol, nous avons effectué des déterminations calorimétriques sur le méta-crésol, l'anisol, le phénétol, et l'éther méthylique du méta-crésol ou méthoxy-3-méthylbenzène.

En brûlant ces substances, nous avons voulu apporter une vérification, sur des molécules relativement peu compliquées, de l'augmentation de chaleur résultant de l'introduction du groupement  $\text{CH}_3$ , ainsi que des variations de cette augmentation quand varie le mode de liaison du radical ; l'énergie de liaison étant différente quand le  $\text{CH}_3$  est lié à un atome de carbone ou quand il est relié à un atome d'oxygène ; cette remarque est classique.

Toutes ces substances, à l'exception du phénol sont liquides, comme on le sait, à la température ordinaire ; leur tension de vapeur, quoique faible, n'est pas complètement négligeable, ainsi que nous avons pu le constater au cours des combustions. Chaque fois que la substance fut brûlée en vase ouvert, la chaleur de combustion était plus faible que lorsque la combustion s'effectuait avec le liquide préalablement enfermé dans un récipient clos. Nous indiquons d'ailleurs, dans l'étude particulière à chaque substance, les valeurs que nous ont fourni les deux modes de combustion.

Pour les essais en récipient clos, nous avons utilisé un dispositif préconisé par Berthelot et Delépine (4) consistant à enfermer le liquide dans un petit flacon en verre mince obturé par un bouchon de verre ; le récipient, dans nos essais, était très léger et pesait de 0,3 g. à 0,4 g. L'emploi du flacon nécessite l'utilisation d'un combustible auxiliaire pour la mise de feu ; nous nous sommes servi de l'acide benzoïque étalonné par le Bureau International des Etalons physico-chimiques de Bruxelles, c'est-à-dire celui qui a

été employé pour le tarage de la bombe, la chaleur de combustion de cet acide étant de 6324 cal./g. (air).

Enfin rappelons que l'équivalent en eau de la bombe et des accessoires est le même que celui utilisé dans nos déterminations antérieures (5). Des essais de contrôle effectués de temps à autre, en brûlant de l'acide benzoïque, ont montré qu'on retrouve cette constante expérimentale à moins de 1 0/00; par suite toutes nos mesures sont faites avec l'équivalent en eau de 2499,6 cal. à 17° et pour une pression d'oxygène de 30 atmosphères.

### *Phénol.* $C_6H_5.OH$ .

Le phénol a été soumis à plusieurs rectifications dans le vide; Eb. : 80° sous 14 mm., F. 41°,5-42°, le point de fusion étant pris une première fois au tube capillaire et une deuxième fois, le thermomètre plongeant dans la masse. Nos déterminations thermochimiques ont été effectuées sur deux échantillons; l'un de ceux-ci existait au laboratoire depuis de nombreuses années; il a fourni les valeurs de quatre premières combustions inscrites au tableau I et dont la moyenne est de 7758 cal./g. (air), soit 7750,5 cal./g. (vide) avec  $d_4^{20} = 1,075$  (6); pression d'oxygène 25 atmosphères.

L'autre échantillon, acheté tout récemment, a donné une chaleur de combustion un peu plus élevée, ce sont les trois derniers essais du tableau I, q. = 7764,3 cal./g. (air) ou q. = 7756,9 (vide); pression d'oxygène, 30 atmosphères. C'est cette dernière que nous adopterons pour la chaleur de combustion du phénol.

Comme par la suite, nous avons comparé la chaleur de combustion du phénol à celles de son homologue et de ses éthers qui sont liquides, nous avons calculé la chaleur de combustion à 17° du phénol liquide. Pour cela, on a utilisé les constantes thermiques relevées dans la littérature et qui sont: chaleur spécifique du phénol solide à 290°,3 (temp. absolue)  $c_p = 0,308$  cal./g. (7); chal. spécif. du phénol liquide à 70°  $c = 0,5486$  cal./g. (8); chaleur latente de fus., valeur expérimentale  $L = 24,9$  cal./g. à 42° (9).

### *m-crésol* (1) $CH_3.C_6H_4.OH$ (3).

Le *m*-crésol a été purifié par cristallisation, en le laissant plusieurs jours à la glacière. La partie huileuse est soutirée et le magma cristallin est soumis à plusieurs rectifications sous pression réduite. Finalement le produit possédait les constantes suivantes: Eb. : 73° sous 3 mm., F. = 11° (thermomètre plongeant dans la masse),  $n_D^{20} = 1,5400$ .

Le *m*-crésol a été brûlé sous une pression d'oxygène de 30 atmosphères, les résultats sont résumés dans le tableau II; q. exp. = 8192,9 cal./g. à 17°; q. isoth. = 8185,2 cal./g. avec  $d_4 = 1,034$  (10).

Afin de ne pas surcharger le tableau, nous ne faisons pas figurer le détail de nos combustions en vase ouvert, nous indiquons simplement ici les résultats des quatre combustions: q. exp. = 8187,5; 8184,9; 8189,1 et 8182,9 cal./g.; moyenne 8186,1. L'écart entre les



deux séries de mesures est peu important, il n'atteint pas 1 p.1000; ce qui montre que la volatilité à la température ordinaire du *m*-crésol est très faible.

*Anisol*  $C_6H_5.O.CH_3$ .

L'échantillon d'anisol qui a servi à nos mesures existait au laboratoire depuis une quinzaine d'années; il avait été à l'époque soigneusement rectifié, et conservé sur chlorure de calcium depuis ce moment. Nous l'avons tout d'abord rectifié, puis laissé pendant un mois sur du sodium en fil pour éliminer les dernières traces de phénol non séparable complètement par distillation, enfin l'anisol a été à nouveau rectifié et présentait les constantes suivantes : Eb. : 48° sous 14 mm.;  $n_D^{20} = 1,5168$ .

Les résultats des combustions faites sous 30 atmosphères sont résumés dans le tableau III; q. exp. = 8360 cal./g. à 17°; q. isotherm. = 8351,3 cal./g. avec  $d_4^{20} = 0,994$  (11).

En vase ouvert deux combustions ont donné 8322,9 et 8322,5 cal./g. (air), soit un écart de 0,44 pour 100 en moins. On se rend compte immédiatement de la nécessité de se mettre à l'abri de l'évaporation pour effectuer des déterminations convenables.

*Phénétol*  $C_6H_5.O.C_2H_5$ .

Tous les échantillons de phénétol, récents ou anciens, que nous avons pu nous procurer, contenaient une proportion importante de phénol; ce phénol est d'ailleurs impossible à éliminer totalement par distillation. Ce n'est que par un contact prolongé, pendant plusieurs mois, sur du sodium en fil qu'on arrive à soustraire l'impureté. Après six rectifications on arrive aux constantes suivantes : Eb. : 62° sous 14 mm.;  $n_D^{20} = 1,5080$ .

Les combustions effectuées sous pression d'oxygène de 30 atmosphères laissent parfois une trace de charbon. c'est ainsi que dans les essais 2 et 5 du tableau IV on retrouve respectivement 0,0004 g. et 0,0002 g. de charbon. q. exp. = 8649 cal./g.; q. isotherm. = 8639,8 cal./g. à 17°;  $d_4^{20} = 0,966$  (11).

Deux nouveaux essais en vase ouvert ont conduit aux valeurs : 8631,4 et 8634,4 cal./g. La moyenne comparée à la précédente fait ressortir un écart de 0.18 0/0 en moins.

*Méthoxy-3-méthyl-1-benzène-(méta-méthoxy-méthyl-benzène)*



Le *m*-méthoxy-méthyl-benzène a été préparé en faisant réagir le *m*-crésol pur sur le sulfate de méthyle en présence de soude, suivant le mode opératoire décrit dans *Organic Synthese* (12) à propos de la préparation de l'anisol.

Après dessiccation sur le chlorure de calcium puis rectification, on laisse en contact avec du sodium en fil pendant un mois. On

rectifié à nouveau : Eb. : 66° sous 14 mm. ;  $n_D^{20} = 1,5127$  et  $d_4^{20} = 0,9720$ .

Les combustions effectuées toujours sous 30 atmosphères se trouvent résumées au tableau V et ont fourni la moyenne suivante : q. exp. = 8658,1 ; q. isotherm. = 8647,8.

Le *m*-méthoxy-méthyl-benzène brûlé en vase ouvert a donné pour deux essais : 8639,3 et 8631,7 cal./g., dont la moyenne fournit une valeur 0,26 0/0 plus faible que celle obtenue en récipient clos.

La comparaison de nos valeurs expérimentales à celles déterminées antérieurement, tableau VI, fait ressortir un écart surtout important pour les deux substances à fonction phénolique, l'écart enregistré varie de 0,6 à 1,2 0/0. Celui-ci est beaucoup plus faible quand on passe à leurs éthers, l'écart n'atteint tout au plus que 0,3 0/0.

TABLEAU VI.

| Substances                      | cal./g. | $Q_p$ , K. cal. (air) | Noms des Auteurs                  |
|---------------------------------|---------|-----------------------|-----------------------------------|
| Phénol solide.....              | 7716    | 723,65                | Stohmann, Rodatz et Herzberg (1). |
| — — .....                       | 7835,6  |                       | Berthelot et Vieille (2).         |
| — — .....                       | 7762,6  |                       | Berthelot et Louguinine (2).      |
| — — .....                       | 7815,9  |                       | — —                               |
| — — .....                       | 7805,1  |                       | — —                               |
| — — .....                       | 7764,3  | 730,20                | Badoche.                          |
| <i>m</i> -Crésol.....           | 8157    |                       | Stohmann (13).                    |
| — .....                         |         | 896,14                | Swarts (14).                      |
| — .....                         | 8192,9  | 885,3                 | Badoche.                          |
| Anisol.....                     | 8345    |                       | Stohmann (13).                    |
| — .....                         | 8360    |                       | Badoche.                          |
| Phénétol.....                   | 8366    |                       | Stohmann (13).                    |
| — .....                         |         | 1060,27               | Swarts (14).                      |
| — .....                         | 8619    | 1055,85               | Badoche.                          |
| <i>m</i> -méthoxyméthylbenzène. | 8666    |                       | Stohmann (13).                    |
| — — .....                       | 8658,1  |                       | Badoche.                          |

**Conclusions.** — Nous avons complété cette étude par le calcul des chaleurs de combustion moléculaires à volume constant  $Q$  et à pression constante  $Q_p$  (vide, isotherm.) ainsi que par la chaleur de formation à partir des éléments ; les données qui nous ont servi pour le calcul de cette dernière sont celles que nous avons déjà utilisées dans nos publications précédentes (5). L'ensemble des résultats se trouve inscrit au tableau VII. Nous avons adjoint, à nos déterminations, les chaleurs de combustion (vide) du benzène et du toluène, tirées des travaux de W. Richards et H. S. Davis (15).

L'examen de ces valeurs permet d'en tirer quelques déductions, nous les avons groupées dans le tableau VIII.

1° L'addition d'un groupement  $\text{CH}_2$  à l'atome de carbone du noyau benzénique, a pour effet d'augmenter la chaleur de combustion de 153,5 k./cal. Cette augmentation conserve sensiblement la même valeur lorsque l'addition a lieu en chaîne latérale. Cette chaleur d'homologie a été représentée sur le tableau par des flèches verticales ; valeur qui est très voisine de celle que nous avons trouvée, 154,5 k./cal. pour des substances plus compliquées (5).

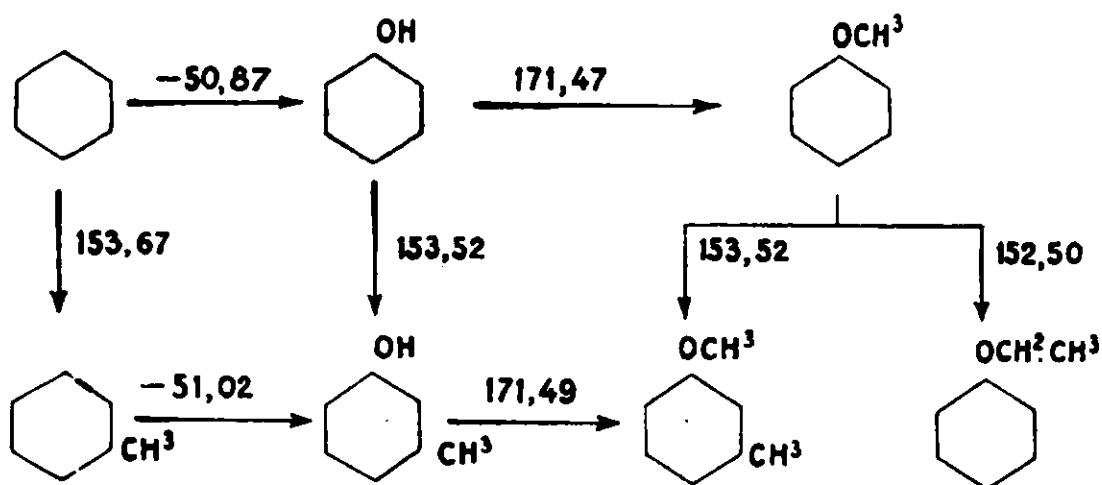
2° L'addition d'un atome d'oxygène à un atome de carbone du noyau benzénique, pour constituer la fonction phénolique, provoque une diminution de la chaleur de combustion de 51 k./cal.,

laquelle est représentée, avec le signe -, sur les flèches horizontales.

TABLEAU VII.

| Substances                   | Formules     | Poids mol. | $Q_p$ à 17°<br>K. cal. | $Q_p$ à 17°<br>K. cal. | C. $F_p$ à 17° |
|------------------------------|--------------|------------|------------------------|------------------------|----------------|
| Benzène.....                 | $C_6H_6$     | 78,04      | 781,85                 | 782,72                 | - 11,15        |
| Phénol sol.....              | $C_6H_5O$    | 94,04      | 729,50                 | 730,06                 | + 41,49        |
| — liquide.....               | .....        | .....      | 730,27                 | 731,85                 | + 39,72        |
| Toluène.....                 | $C_7H_8$     | 92,06      | 935,23                 | 936,39                 | - 2,05         |
| m-Crésol.....                | $C_7H_8O$    | 108,06     | 884,50                 | 885,37                 | + 48,97        |
| Ansol.....                   | $C_7H_8O$    | 108,06     | 902,45                 | 903,32                 | + 31,02        |
| Phénétol.....                | $C_8H_{10}O$ | 122,07     | 1054,73                | 1055,89                | + 41,22        |
| m-Méthoxy-méthylbenzène..... | $C_8H_{10}O$ | 122,07     | 1055,70                | 1056,86                | + 40,25        |

TABLEAU VIII.



On remarque que le groupement OH phénolique détermine une perte d'énergie plus grande que lorsque ce même groupement OH appartient à une fonction alcool primaire. C'est ainsi que l'addition d'un atome d'oxygène au radical méthyle du toluène pour former l'alcool benzylique\* ne détermine qu'une diminution de la chaleur de combustion d'environ 45 k./cal.

3° L'addition du groupe CH<sub>3</sub> à l'atome d'oxygène de la fonction phénolique, pour donner naissance à l'éther, conduit à une augmentation de chaleur de 171,5 k./cal. Cette chaleur d'éthérification a été indiquée, avec le signe +, sur les flèches horizontales. Ainsi, l'addition de CH<sub>2</sub> à l'atome d'oxygène détermine une réserve d'énergie plus grande de 18 k./cal. que si le même CH<sub>2</sub> est lié sur un atome de carbone.

4° Le phénétol et le m-méthoxyméthylbenzène qui possèdent la même fonction éther, ainsi que la même composition centésimale, et qui ne diffèrent que par la position d'un CH<sub>2</sub>, possèdent des chaleurs de combustion sensiblement identiques ; l'écart entre les deux valeurs est inférieur à 1 0/00. On peut donc supposer que l'on rencontrera cette même concordance chez les dérivés de ces deux substances identiquement substitués.

(\*) Pour cette comparaison nous avons emprunté la chaleur de combustion de l'alcool benzylique, 8244 cal./g. (air), aux travaux de P. LANDRIEU, F. BAYLOCQ et J. R. JOHNSON, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1929, 45, 44.



## BIBLIOGRAPHIE

- (1) STOHMANN, RODATZ et HSEZBERG, *J. prakt. Chem.* (2), 1886, 33, 464.
- (2) BERTHELOT et VIEILLE, *Ann. de Chim. et de Phys.* (6), 1887, 10, 433.—  
BERTHELOT et LONGUININE, *Ibid.* (6) 1888, 13, 321.
- (3) VERKADE et COOPS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1928, 47, 709.
- (4) BERTHELOT et DELÉPINE, *Ann. de Chim. et de Phys.* (7), 1900, 21, 289.
- (5) BADOCHÉ, *Bull. Soc. Chim* (5), 1937, 4, 549; (5), 1939, 6, 570.
- (6) BRAMLEY, *Soc. London*, 1916, 103, 29.
- (7) PARKS, HUFFMAN et BARMORE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2733.
- (8) J. B. FERGUSON, *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1923, 3, 160.
- (9) PETTERSON, *Recueil des Constantes physiques*, 1913, p. 324.
- (10) RICHARDS, STULL, MATHEWS, SPEYERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 986.
- (11) J. ESTERMANN, *Z. Physik. Chim.*, 1 B, 1928, p. 134.
- (12) *Organic Synthèse*, vol. IX, p. 12.
- (13) STOHMANN, RODATZ et HERZBERG, *J. prakt. Chem.* (2), 1886, 34, 311 et 1887, 35, 22.
- (14) SWARTS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, t. 32, p. 82.
- (15) W. RICHARDS et H. S. DAVIS, *Am. Chem. Soc.*, 1915, 37, 1016.

(Paris, Collège de France,  
Laboratoire de Chimie organique.)

## N° 20. — Nouveaux indicateurs de $p_H$ par Gaston CHARLOT

(24.12.1940.)

Parmi les réactifs organiques utilisés en analyse qualitative, ceux qui sont des indicateurs d'adsorption des hydroxydes peuvent être considérés comme indicateurs de  $p_H$ .

Ainsi le système jaune thiazol -  $Mg^{++}$  vire du jaune au rouge à  $p_H$   $11,00 \pm 0,15$ . Le système paranitrobenzène azo résorcline -  $Mg^{++}$  vire du jaune au bleu au même  $p_H$ .

De très nombreux réactifs organiques ont été proposés au cours de ces dernières années pour l'analyse qualitative. Un certain nombre de ces composés sont des indicateurs d'adsorption. L'ion que l'on veut caractériser est précipité soit à l'état de sel peu soluble soit à l'état d'hydroxyde en présence du réactif. Le précipité adsorbe à sa surface une partie du colorant avec changement de couleur. Par exemple, le jaune thiazol J est adsorbé par l'hydroxyde de magnésium en prenant une coloration rose. On peut ainsi déceler les ions magnésium avec une grande sensibilité.

Soit une solution acide contenant du jaune thiazol et des ions magnésium. Si l'on ajoute peu à peu une base forte, le changement de couleur du jaune au rose a lieu au moment où  $Mg(OH)_2$  commence à apparaître, donc à un  $p_H$  déterminé. Réciproquement l'addition d'acide dans la solution colorée en rose détermine le

changement de couleur en même temps que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  disparaît. Le système jaune thiazol -  $\text{Mg}^{++}$  constitue un indicateur de  $p_{\text{H}}$ .

Un bon indicateur de  $p_{\text{H}}$  doit remplir certaines conditions : 1° Le changement de couleur doit être réversible et très rapide ; 2° Le virage doit s'effectuer entre des limites de  $p_{\text{H}}$  aussi restreintes que possible ; 3° Le changement de couleur ne doit consommer qu'une quantité négligeable d'ions  $\text{H}^+$  ou  $\text{OH}^-$ .

Etant donné le nombre important de réactifs d'adsorption proposés pour l'analyse qualitative, il semble que l'on puisse trouver des indicateurs intéressants. Nous décrivons à titre d'exemple deux indicateurs qui remplissent les conditions précédentes :

### *Jaune thiazol J — Hydroxyde de magnésium.*

Le jaune thiazol J St-Denis (ou n° 813 du Colour Index) est adsorbé par  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  en donnant une coloration rose (1). La couleur est encore extrêmement sensible avec des quantités de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  trop faibles pour précipiter d'une façon visible.

Préparation de l'indicateur. — Dissoudre dans 100 cm<sup>3</sup> d'alcool 0,3 g. du colorant et 0,5 g. de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Utiliser deux à quatre gouttes d'indicateur par 20 cm<sup>3</sup> de solution.

Domaine de virage. — Le  $p_{\text{H}}$  auquel  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  commence à précipiter dépend de la concentration des ions  $\text{Mg}^{++}$ . On a en effet  $[\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = K$ . Dans les conditions de concentration indiquées ci-dessus l'indicateur vire du jaune au rose rouge à  $p_{\text{H}} 11,00 \pm 0,15$  à la température de 15°.

N. — Les déterminations de  $p_{\text{H}}$  ont été faites au moyen de l'électrode de verre dans des solutions tamponnées  $\text{NaOH} + \text{CO}_3\text{Na}_2$ .

Causes d'erreurs. —  $\text{Al}^{+++}$ ,  $\text{Zn}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  gênent s'ils sont présents à forte concentration car leurs hydroxydes se colorent aussi par adsorption du jaune thiazol.

En présence d'ions phosphoriques et d'ions ammonium, le phosphate ammoniaco-magnésien moins soluble que  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a tendance à se former. Le  $p_{\text{H}}$  de virage se trouve augmenté. Il atteint 11,50 dans des solutions normales de phosphate d'ammonium.

### *Paranitrobenzèneazoresorcine-hydroxyde de magnésium.*

Parmi les nombreux colorants indiqués pour la recherche du magnésium, le paranitrobenzèneazoresorcine est l'un des plus sensibles (2). En l'absence de magnésium, ce colorant est jaune en milieu acide, violet pâle en milieu alcalin. En présence de  $\text{Mg}^{++}$  il y a passage du jaune au bleu au moment où l'hydroxyde de magnésium apparaît.

Préparation de l'indicateur. — 1. Solution de paranitrobenzèneazoresorcine 1/1000 dans une solution de soude N/100.

2. Solution de chlorure de magnésium à 0,5 pour 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

Par 20 cm<sup>3</sup> de solution, utiliser 3-4 gouttes de chacune des solutions qui ne peuvent être mélangées au préalable.

L'indicateur vire du jaune au bleu en passant par le vert à  $p_H 11,00 \pm 0,15$ .

*Remarques.* — Le domaine de virage des indicateurs proposés est très restreint.

D'autre part ils sont utilisables dans un domaine de  $p_H$  dans lequel les indicateurs usuels sont peu sensibles.

*Applications.* — Ces deux indicateurs sont utilisables en acidimétrie dans les titrages suivants :

En solution normale, tous les acides dont la constante de dissociation est supérieure ou égale à  $10^{-8}$  peuvent être titrés avec une erreur  $\leq 0,2$  0/0. Les acides dont la constante est égale à environ  $10^{-9}$  peuvent être titrés avec une erreur  $\leq 0,5$  0/0 en solution normale. Dans tous les cas, on doit employer une base forte non carbonatée.

Les indicateurs peuvent aussi être employés dans les séparations en milieu de  $p_H$  contrôlé en particulier dans la séparation de  $Mg^{++}$  des cations précipitables en milieu moins alcalin  $Ni^{++}$ ,  $Co^{++}$ , etc.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) 1. M. KOLTHOFF *Chem. Weekblad*, 1927, 24, 254.
- (2) E. ERGRIWA *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 354.

Laboratoire de Chimie analytique  
de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles.

### N° 21. — L'iode et ses dérivés, indicateurs d'oxydo-réduction ; par Gaston CHARLOT.

(24.12.1940.)

Les systèmes  $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e$  et  $I_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons 2ICl + 2e$  peuvent être utilisés comme indicateurs d'oxydo-réduction en présence de tétrachlorure de carbone. Les potentiels de virage sont respectivement de 0,65 v. jusqu'à  $p_H$  7-8 et de 1,05 v. en présence d'un grand excès d'ions chlorhydriques jusque vers  $p_H$  5.

Les composés d'adsorption colorés que donne l'iode en présence d'iodure avec l'empois d'amidon, « l'amidon soluble », le glycogène, l' $\alpha$ -naphthoflavone, etc. peuvent être utilisés comme indicateurs d'oxydo-réduction par apparition de l'iode jusque vers  $p_H$  8 (0,65 v.) et par disparition de  $I^-$  jusque vers  $p_H$  8 (0,91 v.).

Nous donnons quelques applications nouvelles : dosage de la chloramine T par  $As_3^+$  en milieu chlorhydrique, de  $As_3^+$  et de  $Sb_3^+$  par le bromate en milieu sulfurique 9-10 N, etc.

#### 1. L'IODE INDICATEUR D'OXYDO-RÉDUCTION.

1. — Le système  $I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$  est réversible. L'addition d'une substance suffisamment réductrice fait disparaître la coloration

jaune de l'iode, l'oxydation la fait réapparaître. La coloration de l'iode en solution aqueuse est suffisamment sensible pour avoir été utilisée en iodométrie depuis de nombreuses années. En l'absence d'autres corps colorés, la coloration jaune est encore perceptible dans une solution  $5 \cdot 10^{-5}$  normale. On peut donc utiliser une trace d'iode comme indicateur d'oxydo-réduction. Soit une solution acide de chlorure stanneux. Ajoutons une goutte d'iodure de potassium M/10 pour 100 cm<sup>3</sup>. Faisons tomber goutte à goutte du permanganate de potassium.  $\text{Sn}^{++}$  sera oxydé en  $\text{Sn}_4^{+}$  puis  $\text{I}^-$  sera oxydé en  $\text{I}_2$ ; la coloration de l'iode apparaîtra au terme de la réaction.

2. — Le système  $\text{I}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{ICl} + 2\text{e}$  peut être utilisé pour les mêmes raisons comme indicateur d'oxydo-réduction en milieu acide et en présence d'un excès d'ions chlorhydriques. Si, dans la solution précédente, nous continuons à faire tomber  $\text{MnO}_4\text{K}$ , la coloration de l'iode disparaît par formation de  $\text{ICl}$  ou plus exactement du complexe  $\text{ICl}_2^-$ .

Le premier indicateur d'oxydo-réduction qui correspond à l'apparition de l'iode par oxydation de  $\text{I}^-$  vire à un potentiel de 0,65 v. environ pour une goutte N/10 dans 100 cm<sup>3</sup>. (Potentiel rapporté à celui de l'électrode normale d'hydrogène). Le deuxième virage qui correspond à la disparition de l'iode oxydé à l'état de  $\text{ICl}$  a lieu à un potentiel de 1,05 v. environ.

Malheureusement l'utilisation de ces indicateurs est limitée : 1° par la sensibilité de la coloration qui ne permet pas l'utilisation de solutions plus diluées que N/10 ; 2° les solutions utilisées ne doivent pas être colorées par d'autres ions. La présence de l'iode peut être sensibilisée de deux façons : 1° par addition de quelques centimètres cubes de tétrachlorure de carbone ou de chloroforme. L'apparition et la disparition de la coloration violette dans le solvant organique est encore sensible avec des solutions d'iode  $10^{-5}$  N et l'on peut alors utiliser des solutions colorées ; 2° par formation de composés d'adsorption de l'iode très colorés avec l'empois d'amidon, « l'amidon soluble », le glycogène, l' $\alpha$ -naphthoflavone, etc.

## II. IODE SOLVANT ORGANIQUE.

L'indicateur d'oxydo-réduction peut être ainsi constitué : 4 à 5 gouttes d'iodure de potassium N/100 et 5 cm<sup>3</sup> de tétrachlorure de carbone par 100 cm<sup>3</sup> de solution. Le dosage est effectué dans une fiole bouchée émeri et la solution doit être agitée énergiquement au cours du dosage. Les potentiels de virage sont les mêmes que précédemment : 0,65 v. pour l'apparition de la coloration de l'iode, 1,05 v. pour sa disparition.

## III. COMPOSÉS D'ADSORPTION DE L'IODE.

L'iode donne avec un certain nombre de composés, et en présence de  $\text{I}^-$ , des composés d'adsorption fortement colorés. L'étude de ces composés a donné lieu à de nombreux travaux (1).

*Empois d'amidon.* — Coloration bleue. Limite de sensibilité : iode  $10^{-5}$  N.

Afin d'étudier les changements de couleur de cet indicateur, nous avons effectué, au moyen du dispositif habituel, l'étude potentiométrique de l'oxydation d'une solution d'iodure de potassium N/100 traitée par du bromate de potassium N/10 en milieu acide chlorhydrique normal. Les résultats figurent sur le tableau ci-dessous et sont reportés sur le graphique ci-contre.

100 cm<sup>3</sup> ClH N; 10 cm<sup>3</sup> IK 0,886  $\frac{N}{10}$ ; Empois d'amidon : 2 cm<sup>3</sup>; BrO<sub>3</sub>K 0,948  $\frac{10}{N}$ .

| cm <sup>3</sup> de BrO <sub>3</sub> K | Potentiel<br>en centivolts | cm <sup>3</sup> de BrO <sub>3</sub> K | Potentiel<br>en centivolts |
|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| 0                                     | 62,0                       | 9,20                                  | 78,0                       |
| 0,50                                  | 62,5                       | 9,30                                  | 79,0                       |
| 1,00                                  | 63,5                       | 9,50                                  | 86,0                       |
| 4,00                                  | 67,0                       | 10,00                                 | 91,0                       |
| 7,00                                  | 70,0                       | 15,00                                 | 94,5                       |
| 8,00                                  | 72,0                       | 16,00                                 | 96,0                       |
| 9,00                                  | 73,5                       | 20,00                                 | 96,0                       |
| 9,10                                  | 76,0                       |                                       |                            |

On constate en examinant le graphique (fig. 1) que l'iodure est d'abord oxydé en iode; le système  $I^-_2/2I^-$  ou  $I^-_3/I^-$  correspond au

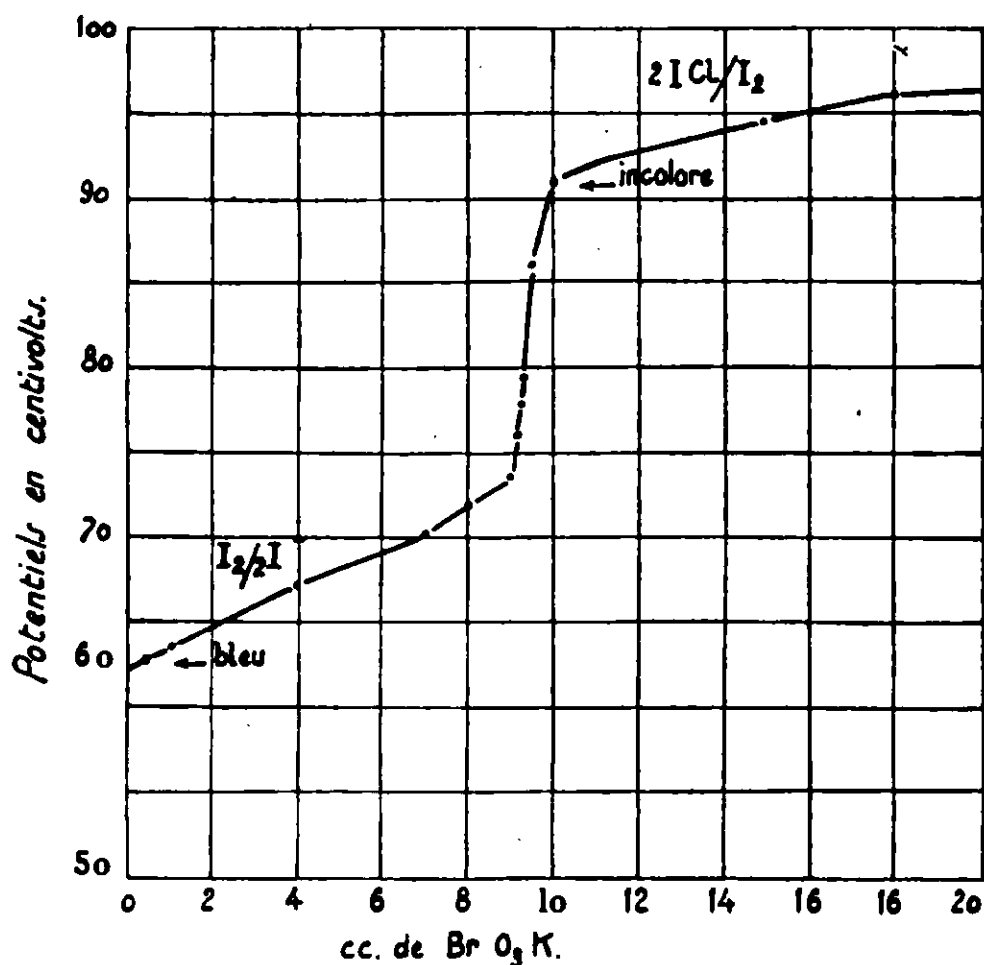


Fig. 1

premier palier. La coloration bleue apparaît à 0,625 v. par mise en liberté d'une trace d'iode. La coloration disparaît à 0,91 v. vraisemblablement par disparition de  $I^-$ . Nous avons ensuite oxydation de  $I_2$  en  $ICl_2^-$ ; le système  $I_2/2ICl$  correspond au second palier.

*Préparation de l'indicateur.* — Par 100 cm<sup>3</sup> de solution, introduire 5 cm<sup>3</sup> d'empois d'amidon et quelques gouttes de solution de IK N/100.

« Amidon soluble » ou Saponarine. — Coloration bleue. Sensibilité moindre  $5 \cdot 10^{-5}$  N. Mêmes potentiels de virage.

*Glycogène.* — Coloration brun rouge. Limite de sensibilité;  $10^{-4}$  N. Mêmes potentiels de virage.

« Naphthoflavone. — Coloration bleue. La sensibilité est encore plus grande qu'avec l'empois d'amidon. Limite:  $2 \cdot 10^{-6}$  N. De ce fait l' $\alpha$ -naphthoflavone peut être utilisée en milieu plus dilué ou en solution plus acide, particulièrement en milieu chlorhydrique où toutes les sensibilités se trouvent diminuées. Malheureusement, l'intensité de la coloration bleue ne peut être augmentée au delà du bleu ciel sous peine de précipitation.

*Préparation de l'indicateur.* — Solution alcoolique saturée d' $\alpha$ -naphthoflavone deux gouttes; IK N/100 une goutte; pour 100 cm<sup>3</sup> de solution.

*Acide plati-iodhydrique.* — On peut aussi utiliser comme indicateur la coloration brun rose que donnent les iodures avec l'acide platichlorhydrique.

*Préparation de l'indicateur.* — Mélanger une goutte d'acide plati-chlorhydrique à 1 0/0 avec 1 cm<sup>3</sup> d'iodure de potassium à 1 0/0. 10 gouttes de cette solution conviennent pour 100 cm<sup>3</sup>. Virage du rose à l'incolore. Les propriétés sont sensiblement les mêmes que celles des indicateurs précédents.

### INFLUENCE DU $p_H$ .

1. *Iode-solvant organique.* — Le système  $I_2/2I^-$  ou  $I_3^-/3I^-$  a un potentiel normal sensiblement constant de  $p_H$  0 à  $p_H$  7. Au-dessus de  $p_H$  7 le potentiel baisse légèrement et l'iode disparaît partiellement par formation de IOH et  $I^-$ . L'apparition de la coloration par formation d'iode a lieu de  $p_H$  0 à  $p_H$  7 vers 0,65 v. Au-dessus de  $p_H$  7 le potentiel s'abaisse légèrement. La coloration perd sa sensibilité vers  $p_H$  9.

La disparition de coloration par formation de  $ICl$  a lieu vers 1,05 v. depuis les milieux de ClH concentré jusque vers  $p_H$  5-6 en présence de suffisamment d'ions  $Cl^-$ . Au delà  $ICl$  est hydrolysé.

2. *Composés d'adsorption de l'iode.* — De  $p_H$  0 à  $p_H$  7 les deux virages ont lieu respectivement à 0,65 v. et 0,91 v. En milieu très chlorhydrique, la sensibilité de la coloration est diminuée par suite de la formation de  $I_2Cl^-$ . On ne peut trouver d'indicateur convenable au delà de ClH 4N même avec l' $\alpha$ -naphthoflavone qui reste toujours plus sensible. En milieu sulfurique, on peut opérer jusqu'aux concentrations 9-10 N. Au delà de  $p_H$  7, l'iode disparaît en partie à l'état d'hypoiodite:  $I_2 + 2OH^- \rightleftharpoons IOH + I^-$  la sensibilité se trouve d'autant plus diminuée que le  $p_H$  est plus élevé. Le potentiel de virage est aussi abaissé. Le premier virage a lieu à 0,50

v. pour  $p_H$  8,3 ; le 2<sup>e</sup> virage a lieu à 0,75 v. Dans ce dernier cas seul  $ClONa$  peut être utilisé parmi les oxydants courants.

### APPLICATIONS.

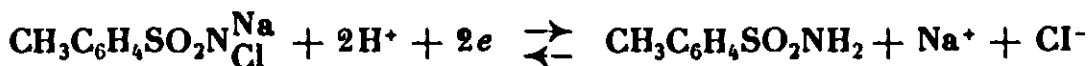
L'iodométrie utilise l'apparition et la disparition de l'iode soit seul, soit en présence de solvants organiques, soit en présence d'empois d'amidon. L'utilisation comme indicateur d'oxydo-réduction n'est qu'une généralisation de procédés déjà utilisés.

1. *Iode en présence de solvants organiques.* — Parmi les procédés utilisés, la méthode d'Andrews (2) emploie la disparition de la coloration de l'iode dans les solvants organiques par formation de  $ICl$  dans les dosages de  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $As_3^+$ ,  $Sb_3^+$ ,  $N_2H_4$ ,  $Sn^{++}$ ,  $SO_3^{--}$ ,  $S_2O_3^{--}$ ,  $SCN^-$ , etc., par l'iodate. Généralisant la méthode d'Andrews, Winkler (3) oxyde par le bromate. L'iode fonctionne alors comme indicateur d'oxydo-réduction.

2. *Utilisation des composés d'adsorption de l'iode comme indicateurs d'oxydo-réduction.* — Le nombre de ces dosages est assez limité. Citons le dosage de  $Sn^{++}$  en présence de  $Sb_3^+$  par le bromate, qui utilise l'apparition de la coloration bleue avec l'empois d'amidon (4). Le dosage de la chloramine T par  $As_3^+$  vers  $p_H$  8 utilise le même indicateur (7). Enfin, il a été proposé l' $\alpha$  naphthoflavone en présence d'iode pour le dosage de  $As_3^+$  et  $Sb_3^+$  par le bromate en milieu acide (5).

Il apparaît que les diverses utilisations de l'iode comme indicateur d'oxydo-réduction peuvent être étendues au moyen d'une étude systématique des potentiels d'oxydo-réduction principalement en dehors de  $p_H$  0. Nous indiquons quelques dosages nouveaux.

*Dosage de la chloramine T par  $As_3^+$  en milieu chlorhydrique.* — La chloramine T est un oxydant énergique dont les solutions sont beaucoup plus stables que celles d'hypochlorite. On peut l'utiliser avantageusement dans certains cas en volumétrie (6). L'emploi de la solution est basé sur la réaction d'oxydo-réduction :



Le titrage peut s'effectuer par  $As_3^+$  en milieu de  $p_H$  8,3 (7) mais le virage est difficile à saisir. Il peut aussi s'effectuer en milieu acide. Györy (8) propose comme indicateur le rouge de méthyle comme dans la bromatométrie de l'arsenic. Or, cet indicateur n'est pas réversible et la décoloration a lieu très brusquement. L'inconvénient est d'autant plus grave ici que la chloramine réagit lentement. On peut utiliser l'empois d'amidon iodé qui est décoloré au voisinage du point équivalent comme le montre la potentiométrie de la réaction.

*Mode opératoire.* — La solution arsénieuse est acidifiée par l'acide chlorhydrique jusqu'à  $ClH$  N. On ajoute deux gouttes de solution d'iode N/100 et quelques centimètres cubes d'empois d'amidon. On titre par la chloramine jusqu'à disparition de la coloration bleue. Opérer très lentement vers la fin du dosage.

**Dosage de  $As_3^+$  et de  $Sb_3^+$  par le bromate en milieu sulfurique.** — Les solutions sulfuriques de  $As_3^+$  et de  $Sb_3^+$  peuvent être titrées par le bromate en présence d'empois d'amidon iodé. La décoloration indique le terme de la réaction. On peut opérer en milieu sulfurique 9-10N. Le titrage peut donc s'appliquer aux solutions provenant de l'attaque des sulfures ou des métaux par  $SO_4H_2$  concentré et chaud. La solution provenant de l'attaque est alors diluée de trois fois son volume d'eau.

L'étude potentiométrique (fig. 2) justifie l'emploi de l'indicateur. Opérer très lentement au voisinage du point équivalent. L'indicateur passe du bleu au violet puis au rouge et enfin au jaune pâle. Le point équivalent correspond à la couleur orangé pâle.

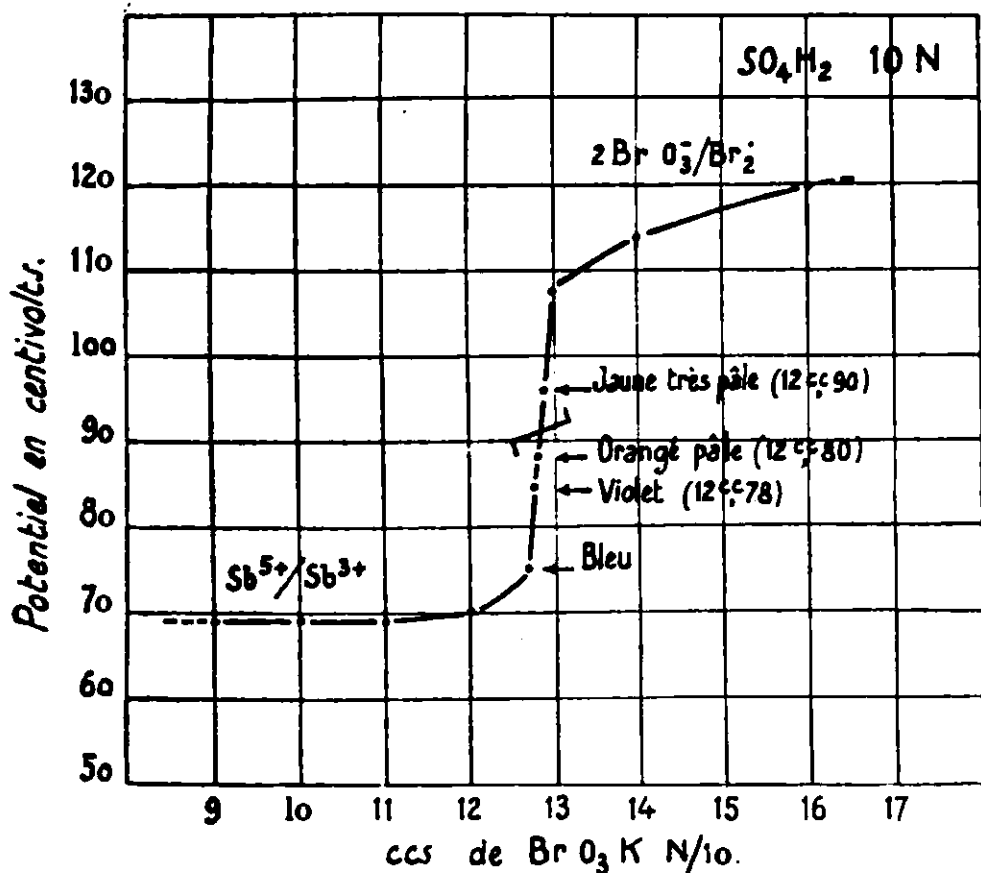


Fig. 2

**Dosage de  $As_3^+$  par le permanganate.** — Habituellement le dosage est effectué en milieu acide en présence d'une trace de catalyseur iode, iodure ou iodate (9). On titre jusqu'à teinte rose due au permanganate. On peut ajouter de l'empois d'amidon ou de l' $\alpha$ -naphtoflavone au catalyseur et titrer jusqu'à décoloration ce qui correspond exactement au point équivalent déterminé par potentiométrie. Il faut opérer très lentement à la fin pour apercevoir la coloration bleue suivie de décoloration : les deux virages ne sont séparés que par quelques dixièmes de centimètres cubes de solution N/10.

**Dosage des sulfites par le permanganate.** — Les solutions d'acide



sulfureux peuvent être titrées par le permanganate jusqu'à teinte rose. On peut aussi employer la décoloration de l'empois d'amidon mais les deux virages sont extrêmement rapprochés et on a toutes chances de les manquer en solution N/10. La méthode, comme la précédente, peut présenter de l'intérêt en milieu dilué, soit en utilisant l' $\alpha$ -naphthoflavone, soit en effectuant une correction d'indicateur.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Bibliographie complète dans : I. M. KOLTHOFF. • *Volumetric Analysis* • New-York. — Voir G. BARGER et W. W. STARLING, *J. Chem. Soc.*, 1915, 107, 411.
- (2) L. W. ANDREWS, *J. amer. chem. Soc.*, 1903, 25, 756.
- (3) WINKLER, *Z. anorg. Chem.*, 1915, 28, 477. — WINKLER, *Arch. Pharm.* 1927, 265, 554.
- (4) OESTERHELD et HONEBOER, *Helv. Chim. Acta*, 1919, 2, 398.
- (5) SCHULEK, *Z. anal. Chem.*, 1985, 102, 111. — GOTÔ, *J. Chem. Soc., Japan*, 1938, 59, 365 et 625.
- (6) O. TOMICEK et B. SUCHARDA, *Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaque*, 1932, p. 285.
- (7) A. NOLL, *Chem. Z.*, 1928, 48, 845.
- (8) S. GYÖRY, *Z. anal. Chem.*, 1893, 32, 415.
- (9) C. LANG, *Chem. Z. Rep.*, 1905, p. 48. — R. LANO, *Z. anorg. Chem.* 1928, 152, 203.

(Laboratoire de Chimie-Analytique  
de l'Ecole de Physique et de Chimie Industrielles.)

#### N° 22. — Structure des colorants acridiniques d'après leurs spectres d'absorption. I. — Etude spectrale des sels et des bases d'acridinium ; par M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, M<sup>me</sup> GRUMEZ et M. MARTYNOFF.

(4.12.1940.)

L'acridine et ses dérivés ont été chimiquement très étudiés en vue de leurs applications comme colorants et produits thérapeutiques ; toutefois leurs structures sont encore discutées et leurs métamorphoses mal connues. Les recherches faites jusqu'ici afin d'établir ces structures d'après les spectres d'absorption sont rares et n'ont eu aucun caractère de généralité.

Dans ce mémoire il ne sera exposé que ce qui concerne les relations entre la structure et l'absorption de l'acridine et de ses dérivés de substitution ou d'addition en *méso*, qui constituent les substances de base des colorants. Les spectres de toutes ces substances ont été mesurés quantitativement. Les résultats obtenus ont permis de préciser leurs structures, de déterminer l'influence qu'exercent du point de vue de la couleur, la salification des bases et l'introduction de radicaux sur les atomes de C et de N en *méso*, et enfin de montrer que tous les dérivés du 10-méthyl-9-phénylacridinium existent en solution sous deux formes tautomères. L'une d'elles est colorée et on peut lui attribuer la structure orthoquinoidale, l'autre est incolore et possède la constitution d'un dérivé de l'aeridane.

*Introduction.*

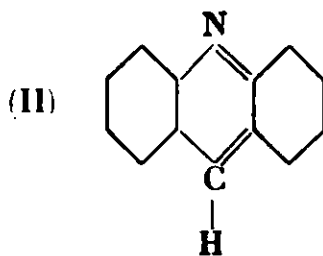
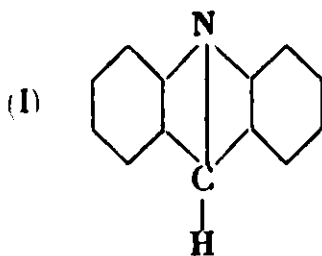
Bien que depuis leur découverte (vers 1870) l'acridine et certains de ses dérivés aient été chimiquement très étudiés en vue de leurs applications soit comme colorants, soit comme produits thérapeutiques, les formules par lesquelles on doit les représenter sont encore très discutées et les transpositions intramoléculaires que l'on observe fréquemment chez ces composés sont mal connues.

Les recherches faites jusqu'ici, afin de préciser la structure de ces substances par l'étude de leurs spectres d'absorption, sont très peu nombreuses, n'ont eu aucun caractère de généralité et de plus, sauf en ce qui concerne l'acridine, les déterminations faites ont été seulement qualitatives.

Dans cette première partie, il ne sera question que des relations entre la structure et l'absorption des dérivés d'addition et de substitution de l'acridine sur les atomes de carbone et d'azote en méso. Ces composés constituent les substances de base des colorants acridiniques, et il est par suite indispensable de connaître les structures qui peuvent leur être attribuées, ainsi que les métamorphoses qu'ils sont susceptibles de subir si l'on veut être en état de discuter utilement la constitution des colorants qui en dérivent.

Nous résumerons brièvement les hypothèses dont on a fait le plus état pour expliquer les propriétés optiques de ces substances, et nous citerons les principales objections que ces hypothèses ont soulevées.

Les premières recherches concernant l'étude des corps de la série acridinique, ont été entreprises en 1870 par Graebe et Caro (1). Toutefois ce n'est qu'en 1883 que Riedel (2) émit, pour la première fois, l'hypothèse que l'acridine dérive de l'anthracène par remplacement d'un des groupes CH en méso par un atome d'azote, et lui attribua la formule (I). Cette formule, qui fut adoptée de façon générale pendant longtemps, est encore utilisée dans certains traités de chimie.



Pins tard (1905) Hinsberg (3), au cours d'une étude sur la phénazine, fut conduit à penser que cette substance, ainsi que l'acridine et l'anthracène possèdent une même structure orthoquinolide et représenta l'acridine par (II).

Si l'on ne tient compte que du comportement chimique et des méthodes de synthèse de l'acridine, aucune objection importante ne peut être élevée contre l'une ou l'autre de ces formules.

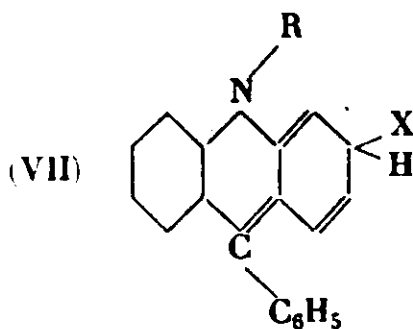
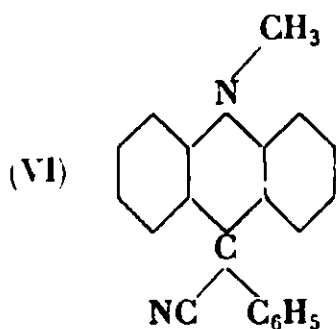
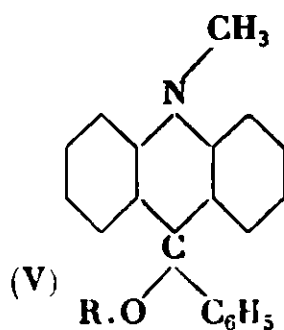
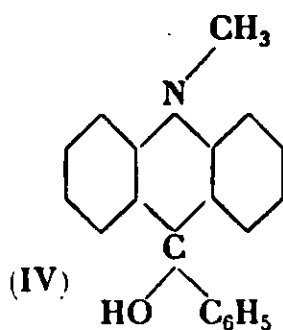
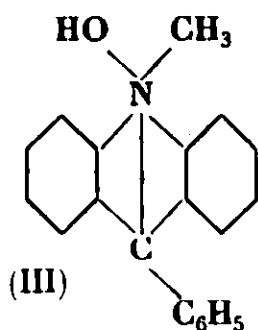
Par contre, les propriétés optiques de ce corps s'accordent nettement avec la formule de Hinsberg. La réfringence et l'absorption d'un corps de structure (I) devraient en effet être très voisines de

celles du dérivé dihydrogéné correspondant, l'acridane (compte tenu, en ce qui concerne la réfringence, du module des deux H supplémentaires). Or Pellini et Loi (4) constatent, en 1902, que les valeurs trouvées pour la réfringence de l'acridine sont beaucoup plus élevées que celles que l'on calculerait d'après la formule (1). Toutefois ces auteurs ne tirent aucune conclusion de cette constatation en ce qui regarde la structure de ce corps. Enfin, en 1925, Auwers (5) reprend cette étude, et les résultats qu'il obtient le conduisent à admettre, pour l'acridine, la formule (II) de Hinsberg, qui est maintenant assez généralement admise.

Le spectre de l'acridine correspond également, comme nous le verrons, à celui d'un composé ayant une structure orthoquinolde. Ce qui vient d'être dit en ce qui regarde la structure de l'acridine est valable pour ses dérivés de substitution sur le carbone en méso.

La structure des dérivés de l'acridinium, par suite des métamorphoses qu'ils subissent, a été beaucoup plus discutée\*.

Au cours des recherches concernant la synthèse et l'étude de l'acridine, Bernthsen et Bender (1883) (6) préparèrent un certain nombre de dérivés de ce corps. Ils décrivirent en particulier, l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium; ce composé, traité par un alcali, donne un hydrate ayant un caractère basique plus prononcé que la phénylacridine. Les auteurs pensent que ce corps peut avoir soit la formule (III) soit encore la formule (IV).



Plus tard, Hantzsch et Kalb (7) signalent que si l'on décompose un sel d'acridinium par un alcali, au lieu d'obtenir un hydrate d'ammonium basique stable, il se forme, plus ou moins rapide-

(\*) Les corps qui en solution peuvent prendre plusieurs formes seront désignés de préférence par le nom qui correspond à la structure qu'ils possèdent à l'état solide lorsqu'ils sont fraîchement purifiés.

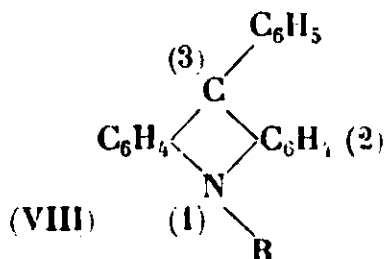
ment, un produit neutre insoluble dans  $H_2O$ , non conducteur et qu'ils désignent sous le nom de base *pseudo-ammonium*. Pour expliquer les faits, les auteurs admettent une isomérisation selon (III)  $\rightarrow$  (IV). Il est à remarquer que ces savants n'envisagent pas l'isomérisation inverse.

Cette base donne avec l'alcool et avec HCN des combinaisons, incolores à l'état solide, auxquelles on a attribué la constitution de dérivés de l'acridane (V) et (VI).

Dans une série de mémoires parus de 1909 à 1914, Gomberg et Cone (8) s'efforcent d'étendre aux sels d'acridinium les conceptions qu'ils ont émises en ce qui concerne la structure des sels de triphénylcarbinol et leur attribuent la constitution quinocarbonium (VII), en invoquant les arguments suivants : on considère ordinairement que les propriétés fortement basiques des hydrates de phénylacridines sont dues à l'atome d'azote. Or cela n'est pas admissible étant donnée la faible basicité des di- et triphénylamines. Hantzsch (9) s'élève vivement contre cette conception ; il fait observer que les sels d'acridinium dérivent de bases fortes qui, par leur nature, s'apparentent aux bases ammonium quaternaires et, par suite, doivent être considérées comme des bases azotées susceptibles de s'isomériser en *pseudo bases*, fait fondamental dont la théorie de Gomberg ne tient pas compte. Ajoutons, que plusieurs auteurs ont montré depuis, que cette théorie ne se vérifie pas, même pour les sels de triphénylcarbinol au sujet desquels Gomberg l'avait imaginée.

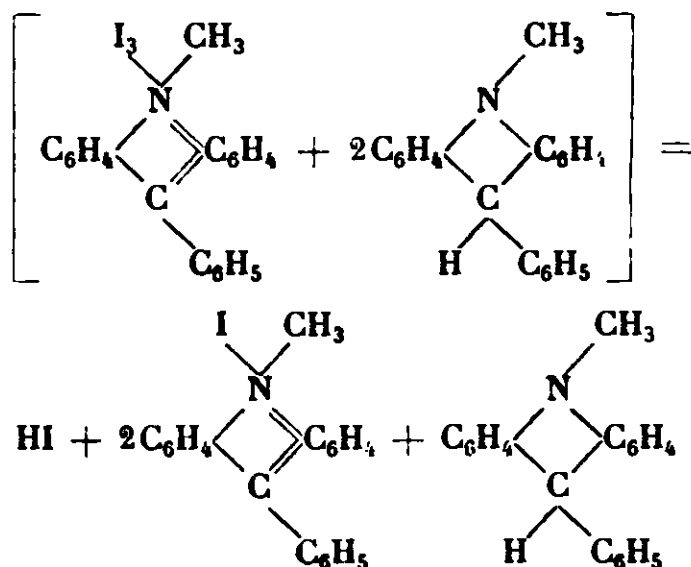
Decker (10) ayant observé que les sels halogénés d'acridinium sont d'autant plus colorés que le poids atomique de l'halogène est plus élevé, croit pouvoir attribuer la couleur de ces sels à un phénomène d'ionisation. Hantzsch estime que cette théorie ne peut être retenue. *Il a en effet été plusieurs fois démontré qu'une simple ionisation ne peut changer la couleur d'un corps, les sels non dissociés et leurs ions sont optiquement identiques lorsqu'il n'y a pas de changement de constitution.*

A son tour Hantzsch (11) tente d'expliquer la coloration des sels d'acridinium. Dans un premier mémoire, il émet l'opinion que ces phénomènes sont dus à ce que certains de ces sels sont polymérisés. Deux ans plus tard (12), il change d'opinion et explique le fait qu'un sel d'acridinium peut prendre plusieurs couleurs par l'existence d'ions chromoisomères (jaune, vert, rouge). Il pense que trois structures correspondant à ces trois chromoisomères sont possibles suivant que l'anion est lié en 1, 2 ou 3 dans la formule (VIII).



En 1912, commence entre Kehrman et Hantzsch une violente

controverse concernant la structure des sels d'acridinium. Alors que Hantzsch explique les variations de couleur de ces sels par une chromoisomérie, Kehrmann (13) admet que l'iodure et le sulfite d'acridinium ont la constitution des quinhydrones. En solution ces substances se trouveraient en équilibre avec les composés normaux non réduits. C'est ainsi que; d'après l'auteur, l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium qui, dans  $\text{CHCl}_3$  est à l'état trimoléculaire, est une quinhydrone. Dans l'eau et dans l'alcool, cette quinhydrone se transforme partiellement ou totalement en un mélange d'iodure normal, de HI et de 10-méthyl-9-phényl-dihydroacridine selon le schéma :



D'après Hantzsch (14) cette interprétation des faits est insoutenable. En particulier comme la 10-méthyl-9-phényl-dihydroacridine est un produit insoluble dans  $\text{H}_2\text{O}$ , si les solutions d'iodure avaient la constitution imaginée par Kehrmann, non seulement elles devraient être acides (voir le schéma) mais encore contenir un précipité insoluble. Or en réalité l'iodure est neutre, se dissout très bien dans  $\text{H}_2\text{O}$  et se comporte en tout comme un électrolyte binaire.

A son tour, Kehrmann (15) attaque très vivement la théorie de Hantzsch. Il déclare avoir établi avec certitude que les différences de colorations observées par Hantzsch, ne sont pas dues à une chromoisomérie, mais proviennent d'impuretés fortement colorées qui peuvent être aisément éliminées par purification au noir animal.

Cette polémique entre les deux savants continue pendant plusieurs années sans toutefois que les recherches, poursuivies par eux afin de soutenir chacun leur point de vue, se révèlent intéressantes et sans que leur opinion s'en trouve modifiée. Il faut signaler au sujet de la conception de Kehrmann, que Lehmsstedt (16) a obtenu avec le chlorhydrate d'acridine et l'acridane une combinaison de nature quinhydronique. Nous avons reproduit cette substance, nous en avons mesuré l'absorption et nous avons constaté que, en solution dans l'alcool, elle se dissocie en grande partie en ses composants : l'acridine et l'acridane.

Parmi les recherches faites en vue d'établir la structure des combinaisons acridiniques d'après leurs spectres, il n'y a lieu de signaler, semble-t-il, que les mesures faites par Radulescu (17) sur l'acridine et son chlorhydrate et les recherches de Dobbie et Tinkler (18) sur l'absorption de l'iodure de 10-méthyl-9-phényl-acridinium et de sa base. Ces savants ont constaté que les spectres de ces deux substances sont très différents et que celui de la base se rapproche beaucoup de celui de l'acridane. Cette constatation les a conduit à admettre que la base possède la constitution d'un acridol. Ils ne signalent pas avoir observé l'existence d'une base colorée.

Nos recherches ont porté sur la détermination de l'absorption de l'acridane, de l'acridine, de la phénylacridine, des sels correspondants à ces deux dernières bases, ainsi que sur celle des dérivés de la 10-méthyl-9-phénylacridine (sels, bases, alcoolate, nitrile).

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous ont permis d'écarter définitivement certaines des conceptions émises concernant les structures de ces combinaisons, de préciser les formules que l'on doit leur attribuer et de montrer, pour la première fois, que tous ces corps existent en solution sous deux formes tautomères ; l'une colorée dans le visible, l'autre qui n'absorbe que dans l'ultra-violet.

L'hypothèse de Decker, attribuant la couleur des sels d'acridinium à des phénomènes d'ionisation ne peut être retenue par le fait que les formes colorées de la base, du nitrile, de l'alcoolate du 10-méthyl-9-phénylacridinium possèdent dans les divers solvants, même anhydres, des spectres semblables (forme et position des bandes) et que ces spectres sont sensiblement les mêmes que ceux *des sels correspondants en solution aqueuse*. En particulier le spectre du nitrile dans le dioxane anhydre est très voisin (pour ce qui regarde la forme colorée de ce composé) de celui du chlorure soit en solution neutre dans l'eau ou dans l'alcool, soit encore en présence d'acide à diverses concentrations.

La théorie de Hantzsch sur la chromoisomérisation des sels d'acridinium doit également être abandonnée. En effet l'analyse spectrale des sels soigneusement purifiés, effectuée dans des conditions très différentes de solvants, de dilution, en milieu neutre ou en présence d'acide plus ou moins concentré... n'a révélé l'existence que d'une seule forme. Ceci confirme l'opinion de Kehrmann d'après qui les changements de couleur des sels d'acridinium observés par Hantzsch, doivent être attribués à la présence d'impuretés colorées.

En ce qui concerne l'hypothèse de Kehrmann d'après laquelle l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium aurait la constitution d'une quinhydrone, alors que le chlorure aurait la forme d'un dérivé de l'acridinium, on peut seulement citer, en sa faveur, le fait que à l'état solide ce sel possède une couleur très différente (violet foncé) de celle du chlorure (jaune). Par contre en solution aqueuse, alcoolique ou chloroformique ces deux sels ont des spectres très voisins. Toutefois il est à signaler que les mesures d'ab-

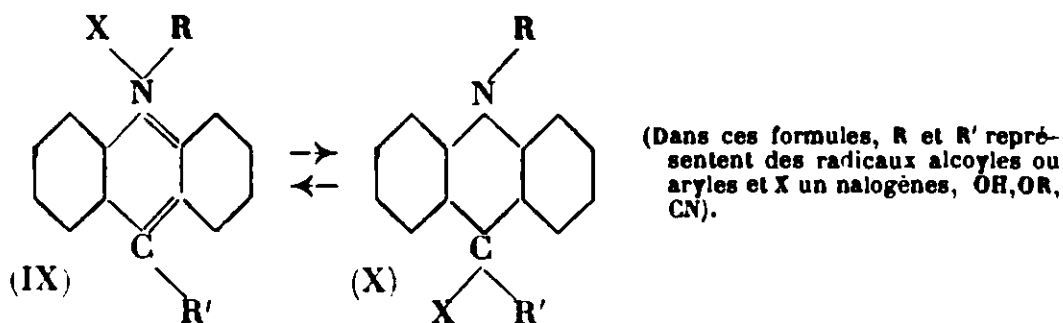
sorption de la solution chloroformique de l'iodure montrent la présence dans cette solution d'une petite quantité d'un corps très absorbant.

Ainsi donc, si l'iodure possède la structure d'une quinhydrone, ce ne peut être qu'à l'état solide ; cette combinaison se détruisant dès qu'elle se trouve dissoute. Dès lors on ne peut tenir compte de l'hypothèse de Kehrman en ce qui regarde la structure des sels en solution.

En définitive parmi les formules proposées pour représenter les corps de la série acridinique, il ne reste plus à discuter que les formules (I) et (II). L'analyse spectrale de ces corps nous a permis de montrer que la structure orthoquinofde (II) est celle qui rend le mieux compte des propriétés de l'acridine et de ses dérivés de substitution sur le carbone en méso.

Nous avons par ailleurs constaté que tous les dérivés du 10-méthyl-9-phénylacridinium existent en solution sous deux formes transformables l'une en l'autre réversiblement. L'une de ces formes est colorée dans le visible et, d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure et l'absorption de ces corps organiques, les propriétés spectrales de cette forme permettent de lui attribuer la structure orthoquinofde (IX). L'autre forme est incolore et son spectre correspond à celui d'un dérivé de l'acridane (X).

Par suite, l'équilibre entre les deux formes, peut être représenté par le schéma :

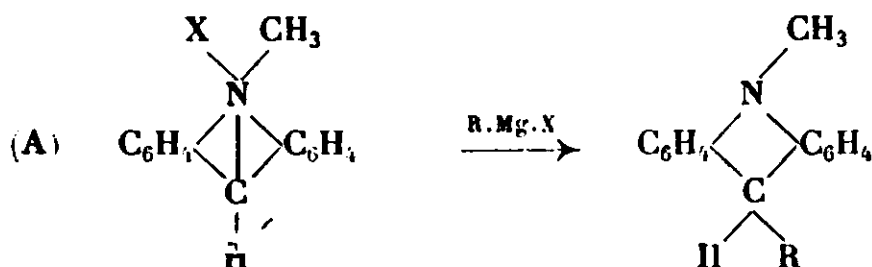


Les proportions respectives des formes en présence dépendent à la fois de la nature du solvant, de la concentration de la substance dissoute, du  $P_H$  de la solution et de la nature de l'atome ou du radical dont la migration accompagne le changement de forme. L'équilibre s'effectue parfois avec une vitesse suffisamment faible pour qu'il soit possible en partant d'une forme cristallisée pure de mesurer l'absorption d'une solution de cette forme pratiquement exempte de son isomère (cyanure de 10-méthyl-9-phénylacridine).

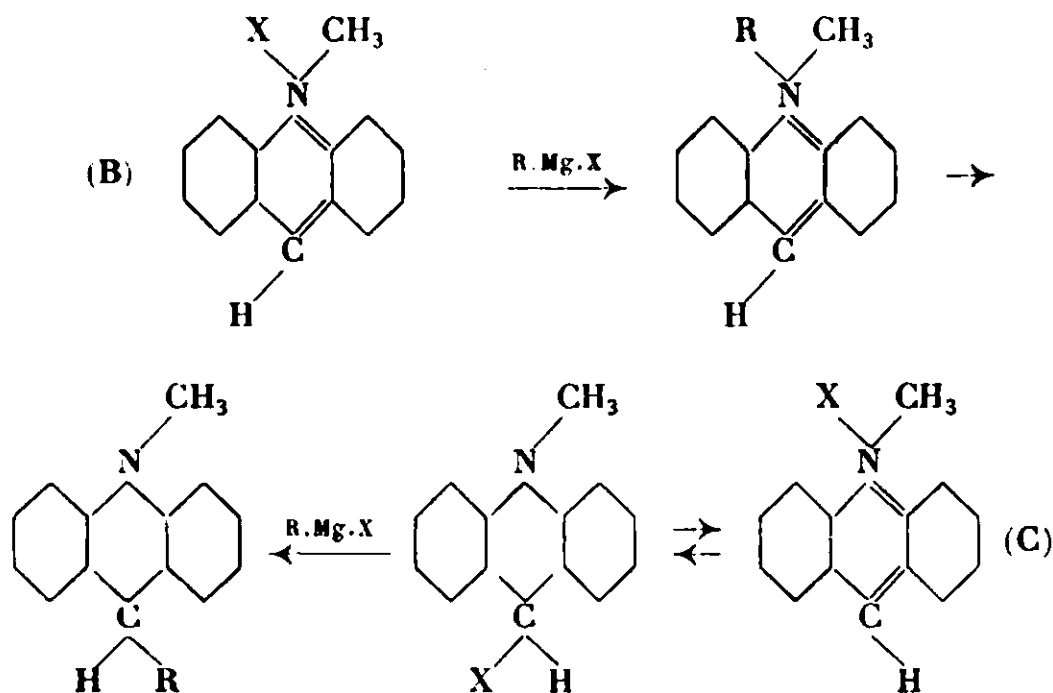
Bien que l'étude des spectres d'absorption n'ait pas permis de déceler un semblable équilibre dans le cas des sels, par le fait que la forme colorée est prédominante dans le mélange, leur comportement chimique donne à penser que ces substances peuvent également prendre les deux formes (IX) et (X).

Freund et Bode (19) ont en effet montré que l'iodure de 10-méthyl-acridinium, coloré dans le visible donne un dérivé de substitution incolore quand on le traite par un dérivé organo-magnésien.

Ces auteurs qui n'essaient pas d'interpréter le phénomène représentent la réaction selon le schéma (A) :



Cette réaction peut s'expliquer soit en admettant que le magnésien réagit sur le sel d'acridinium en donnant le dérivé de substitution ayant la même structure, lequel s'isomérise ensuite en le corps incolore dérivé de l'acridane. En utilisant les formules actuelles ces réactions peuvent être représentées par (B). Soit encore, et c'est ce qui semble le plus raisonnable, le sel se trouverait en solution sous les deux formes (IX) et (X) et le magnésien ne réagissant que sur la forme éther halogéné donnerait le dérivé de substitution correspondant selon (C).



De même la transformation du sel coloré en base incolore sous l'influence des alcalis, pour laquelle on admet la formation préalable d'un hydroxyde d'acridinium, peut aussi bien s'expliquer en admettant que le sel se trouve sous les deux formes, l'alcali réagissant seulement avec la forme éther halogéné.



## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Acridine et phénylacridine.*

Ces bases ont été soumises à l'analyse spectrale, lorsque leur solubilité le permettait, en solution dans l'alcool, dans de la soude alcoolique (NaOH N/10 et N/2000), dans le dioxane. Leurs sels ont été étudiés dans l'eau et dans l'alcool, en milieu neutre et en présence d'acide à diverses concentrations (ClH N/2, 5 N, 10 N). Les concentrations ayant varié, suivant les cas, de N/10 à N/20000.

I. *Bases.* — Les spectres de l'acridine et de la phénylacridine correspondent, d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure et l'absorption des corps organiques, à des substances possédant la forme orthoquinonique (II).

Si en effet l'acridine possédait la structure (I) ses propriétés devraient être analogues à celles d'une amine aromatique tertiaire. Son absorption devrait ressembler à celle de son produit de réduction l'acridane (XI) et (compte tenu de l'effet de la cyclisation, qui dans ce cas est un effet bathochrome) assez semblable également à l'absorption de l'o.o'-diméthyl-diphénylamine (XII). De plus le passage de l'acridine de formule (I) à la phénylacridine de même structure (XIII) ne devrait être accompagné que d'une faible variation d'absorption, la substitution d'un H par  $C_6H_5$  ayant lieu sur un carbone méthanique. Or tel n'est pas le cas comme on peut le voir sur la figure (I) qui contient les courbes des solutions alcoo-

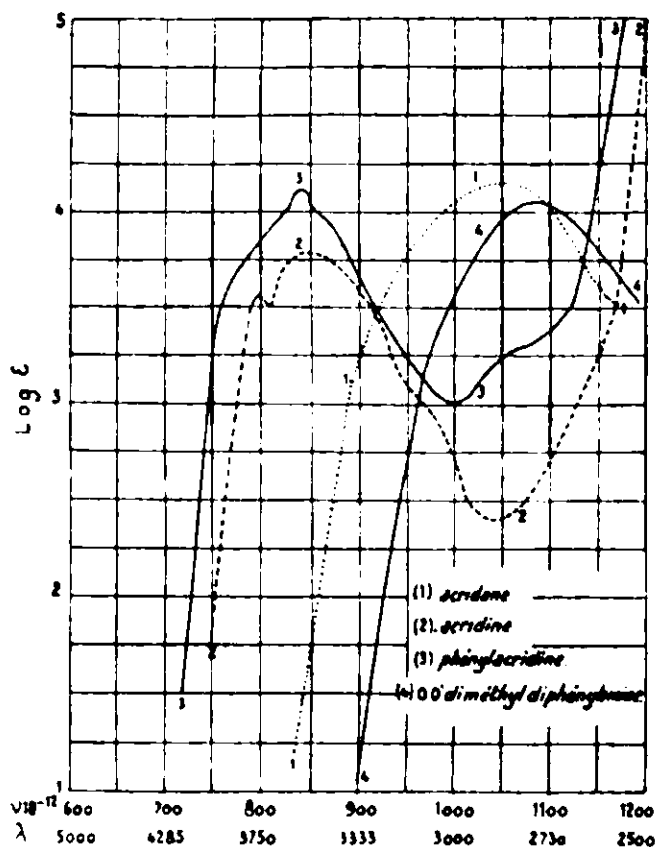
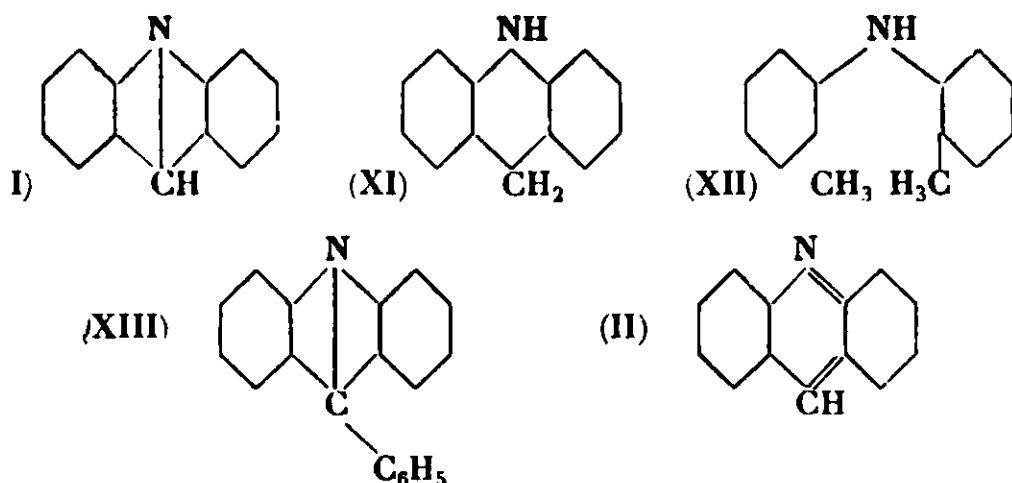


Fig. 1



liques de l'acridane (courbe 1), de l'acridine (courbe 2), de la phénylacridine (courbe 3) et de l'*o.o'*-diméthyl-diphénylamine (courbe 4)

Par contre, si l'on admet la structure orthoquinolde (II) pour l'acridine et pour ses dérivés de substitution sur le carbone en méso, la différence entre les spectres d'absorption de ces composés et ceux de leurs produits de réduction, les acridanes, s'explique très bien par la différence de leur structure.

De même la variation d'absorption assez importante qui accompagne l'introduction du radical  $C_6H_5$  dans la molécule d'acridine s'accorde parfaitement avec le fait que la substitution a lieu sur un carbone engagé dans un noyau quinolde ce qui modifie l'état intérieur de ce chromophore.

II. *Sels*. — L'analyse spectrale des sels d'acridine et de phénylacridine, confirme également la structure orthoquinolde par laquelle ils sont le plus souvent représentés.

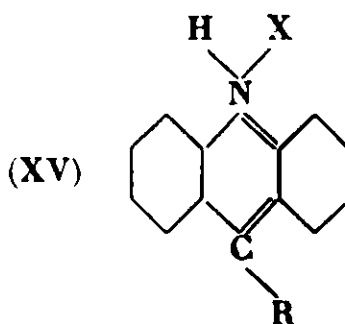
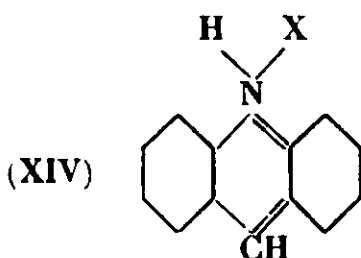
On sait en effet d'une part que la salification des groupes aminés aromatiques est généralement accompagnée d'une disparition plus ou moins complète du « couplage » entre la fonction amine et le radical aromatique, ce qui se manifeste par un déplacement des bandes vers l'ultra-violet et par une diminution de l'intensité d'absorption (alors que dans l'aniline le « couplage » entre  $NH_2$  et  $C_6H_5$  se révèle important, le spectre du chlorhydrate d'aniline ressemble à celui du benzène).

D'après cela, si les sels d'acridine avaient la structure qui correspond à la forme (I) leurs spectres devraient se rapprocher de celui du dihydroanthracène. Or l'expérience montre que la salification de l'acridine est accompagnée d'un changement important de l'absorption qui se traduit, contrairement à ce qui se passe avec une amine aromatique, par un déplacement de l'absorption vers le visible. Les solutions neutres d'acridine sont incolores alors que les solutions de ses sels sont jaunes.

De plus un corps de formule (I) devrait avoir des propriétés assez voisines de celles de la diphenylamine. Or on constate qu'alors que les sels de la diphenylamine sont en solution neutre fortement dissociés, ceux d'acridine dans les mêmes conditions le sont relativement peu.

L'ensemble des considérations qui viennent d'être exposées,

conduit à attribuer aux sels d'acridine et à leurs produits de substitution sur le carbone en méso respectivement les formules orthoquinoniques (XIV) et (XV).



L'essentiel des résultats obtenus par l'analyse spectrale de ces divers corps se trouve résumé dans la figure (II) où se trouvent

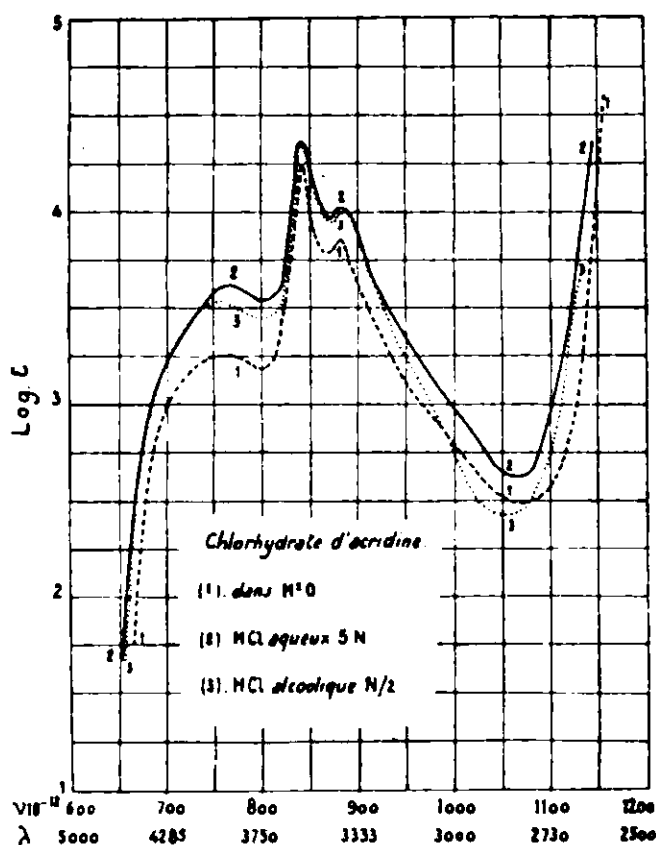


Fig 2

tracées les courbes d'absorption du chlorhydrate d'acridine dans H<sub>2</sub>O (courbe 1), dans l'alcool chlorhydrique à N/2 (courbe 3), et dans ClH aqueux à 5/N (courbe 2). La figure (III) contient la courbe du chlorhydrate de phénylacridine dans l'alcool chlorhydrique à N/2 (courbe 2) et dans la figure (VIII) se trouve la courbe du dihydroanthracène (courbe 3).

#### Dérivés de la 10-méthyl-9-phénylacridine.

I. Sels. — Les résultats obtenus par l'étude des spectres d'absorption des sels halogénés du 10 méthyl-9-phénylacridinium et

dont les plus importants sont résumés par les courbes tracées sur les figures (III), (IV) et (V) ont permis d'établir que :

A. Les sels halogénés d'acridinium ont, toutes choses égales par ailleurs, des absorptions tout à fait semblables à celles des sels correspondants d'acridine et de phénylacridine. Si l'on compare les spectres de ces deux séries de sels, dans les mêmes conditions de solvants, de dilution..., on constate que l'introduction, sur la molécule d'acridine, des groupes  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5$  respectivement sur l'azote et sur le carbone en méso, a seulement pour effet de déplacer l'absorption vers les grandes longueurs d'onde et d'augmenter l'intensité de cette absorption, comme on peut le voir sur la figure (III) qui contient les courbes des chlorhydrates d'acri-

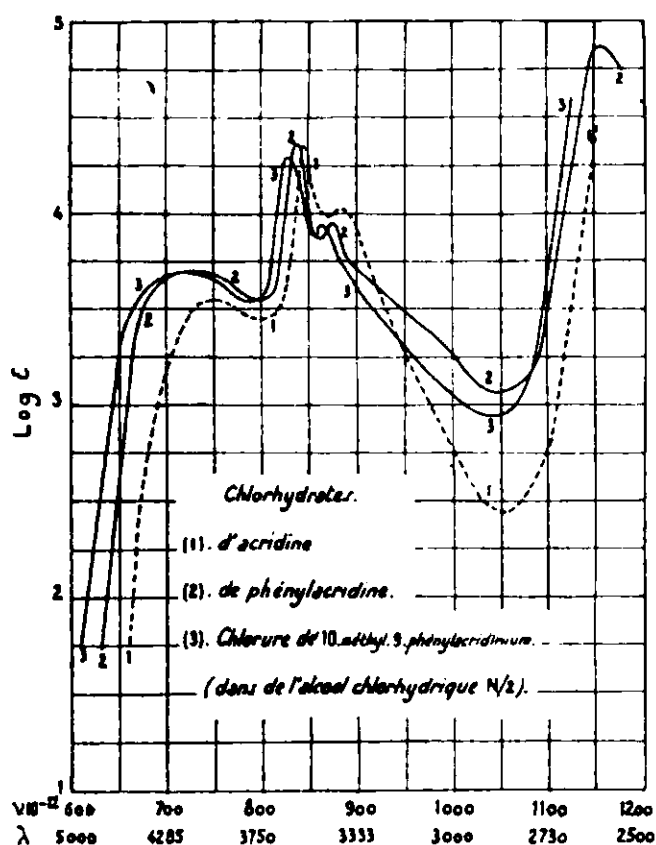


Fig. 3

dine (courbe 1), de phénylacridine (courbe 2), et celle du chlorure de 10-méthyl-9-phénylacridinium (courbe 3), en solution dans l'alcool chlorhydrique à N/2. Ces mesures ont été effectuées en milieu acide afin d'éliminer les variations d'absorption attribuables à une dissociation de ces sels, dissociation qui, en milieu neutre, est assez notable pour les sels d'acridine et surtout pour ceux de phénylacridine.

B. D'après les spectres, les sels d'acridinium ne subissent aucune dissociation appréciable. L'absorption de ces substances varie en effet très peu quand on change soit de solvant, soit de dilution, soit encore quand on acidifie le milieu.

C'est ainsi que les courbes d'absorption de l'iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium en solution dans  $\text{H}_2\text{O}$  (fig. IV, courbe 1) et

dans l'alcool (courbe 2) se superposent dans le visible et dans la plus grande partie de l'ultra-violet moyen. La différence qui se manifeste dans la position de la bande de plus faible longueur

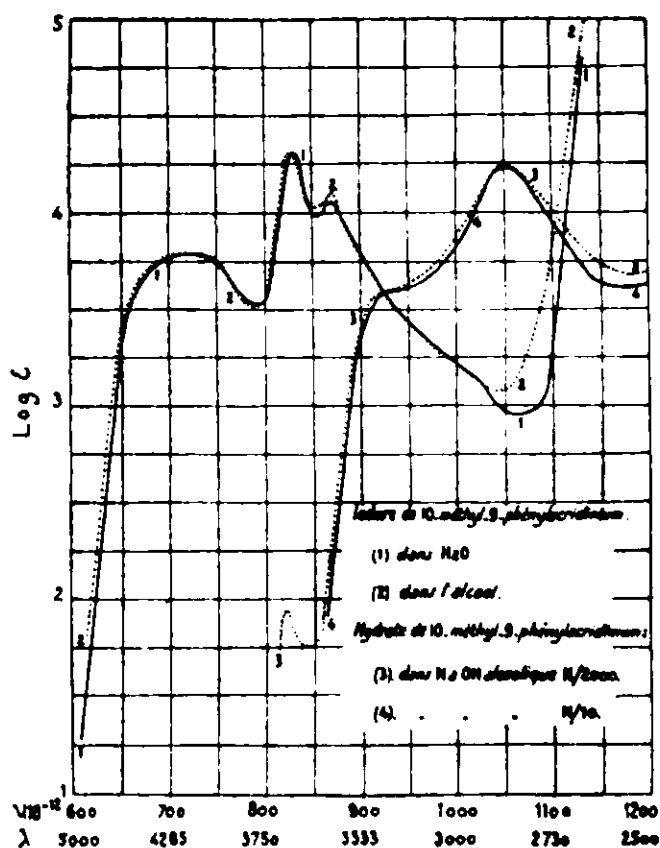
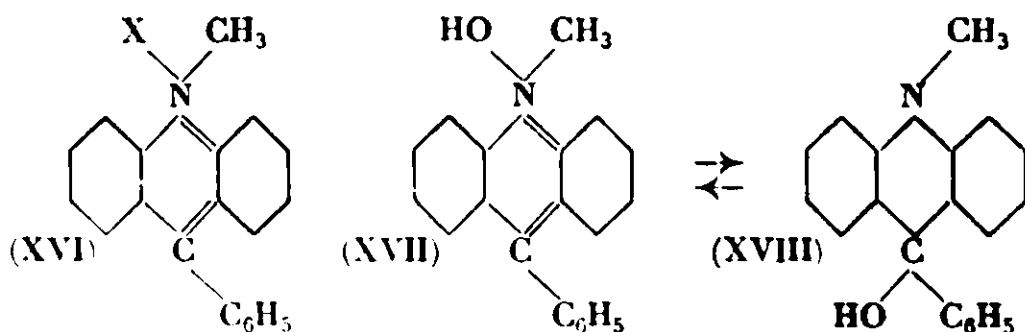


Fig. 4

d'onde entre les deux courbes doit être attribuée à la différence dans la nature du solvant. Le chlorure présente les mêmes propriétés (voir *fig. V*, courbes 1 et 2).

Il en est de même quand on passe des solutions neutres de l'un de ces sels à des solutions acides : les courbes d'absorption du chlorure dans l'alcool neutre (*fig. V*, courbe 1) et dans l'alcool chlorhydrique (*fig. III*, courbe 3) sont tout à fait semblables.

Les arguments qui ont conduit à penser que, d'après leurs spectres, les sels d'acridine possèdent la structure orthoquinolide, restent valables en ce qui concerne la structure des sels d'acridinium, en sorte que l'on peut les représenter par la formule (XVI).



II. *Bases*. — Pour des raisons d'ordre structural seule l'existence de bases hydratées peut être envisagée dans cette série.

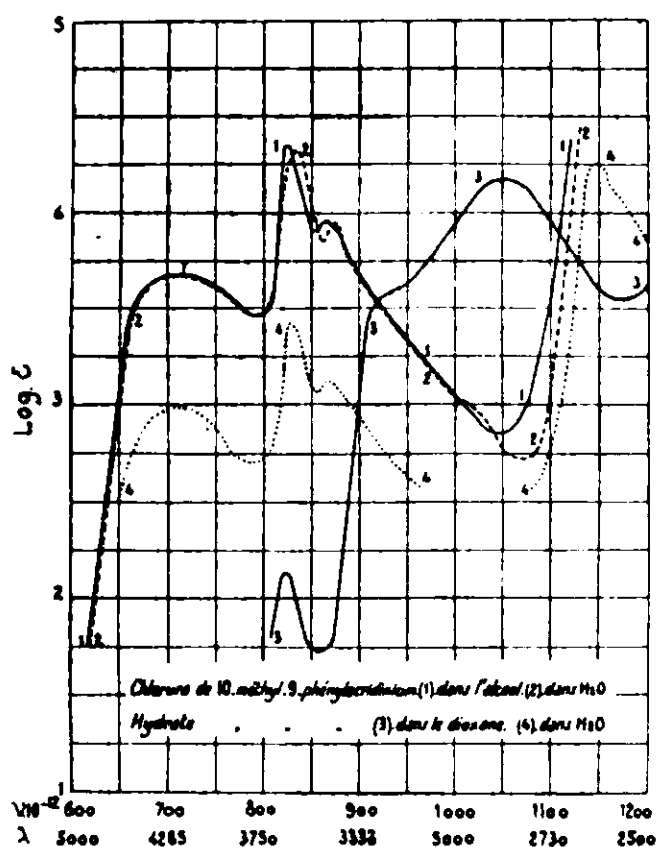


Fig 5

L'analyse spectrale de la base obtenue en traitant les sels d'acridinium (XVI) par les alcalis, effectuée dans divers solvants, à des dilutions très variées, en milieu neutre et en présence d'alcalis, permet d'établir que, en solution, cette base se trouve en équilibre sous deux formes tautomères dont les proportions respectives varient suivant les conditions expérimentales.

L'une de ces formes possède la même absorption et par suite la même structure que les sels d'acridinium (forme et position des bandes). On doit donc lui attribuer la formule d'un hydroxyde de 10-méthyl-9-phénylacridinium (XVII).

Le spectre de l'autre forme est très voisin de celui de l'acridane, ce qui conduit à lui assigner la structure d'un acridol (XVIII).

Ces deux formes ont des absorptions très différentes eu sorte que, lorsque dans une solution les deux formes sont présentes, le spectre de chacune d'elles se reconnaît aisément dans la plupart des cas.

En solution alcoolique alcaline c'est la forme carbinol qui prédomine de beaucoup. Dans la soude alcoolique N/10, la concentration en substance étant de N/2000, on ne peut déceler que cette forme. Avec des solutions alcalines plus étendues, (NaOH N/2000) la forme acridinium apparaît mais en faible proportion (voir fig. IV, courbes 3 et 4).

Dans le dioxane anhydre, c'est également la forme carbinolique

incolore qui prédomine dans le mélange (*fig. V*, courbe 3), toutefois, l'une des bandes de la forme acridinium est nettement visible, ce qui indique que cette forme est présente en quantité notable dans la solution.

Dans l'eau, la mesure étant faite sur une solution fraîchement préparée, l'absorption correspond à la présence d'une quantité assez importante de la forme colorée (*fig. V*, courbe 4). Ici le spectre de la forme carbinol n'apparaît pas dans le spectre de la solution pour la raison que cette forme est insoluble dans l'eau, précipite aussitôt formée et disparaît ainsi de la solution.

Enfin dans une solution alcoolique fraîchement préparée, la forme colorée existe en assez forte proportion, et les spectres des deux isomères apparaissent nettement. La quantité de forme colorée augmente avec la dilution, comme on peut le voir sur la figure VI

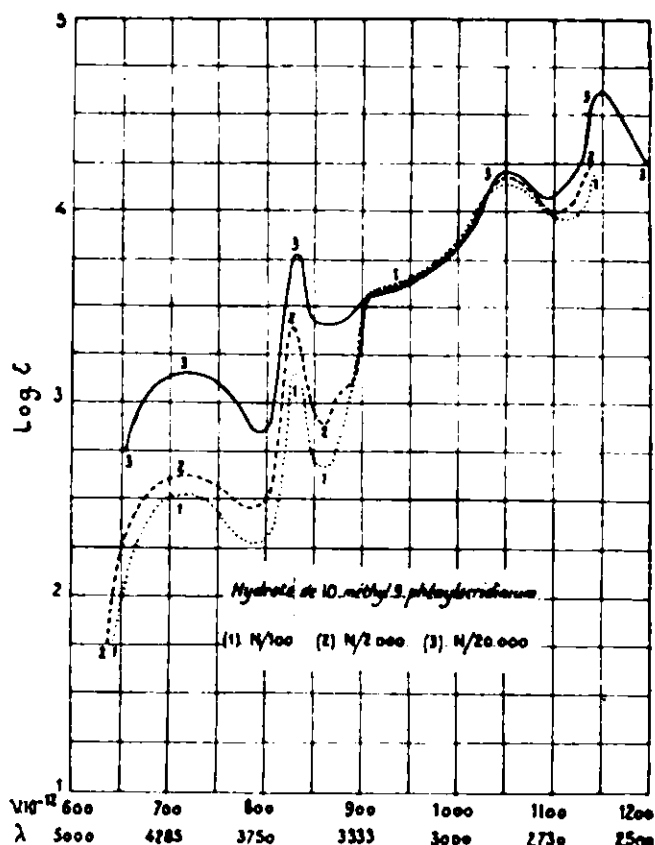


Fig. 6

qui contient les courbes d'absorption de la base en solution alcoolique à N/100 (courbe 1), à N/2000 (courbe 2), et à N/20.000 (courbe 3). L'équilibre entre les deux formes peut être représenté selon (XVII)  $\rightleftharpoons$  (XVIII).

III. *Alcoolate*. — Les mesures d'absorption ont été faites sur des solutions alcooliques et dans le dioxane anhydre. Ici encore l'expérience montre que ce corps qui, comme la base, est incolore à l'état solide quand il est fraîchement purifié, donne des solutions colorées qui contiennent les deux formes en équilibre. La forme colorée possède le même spectre que le sel (XVI) et la base (XVII); on peut

par suite lui attribuer la formule (XIX). L'absorption de la forme incolore est la même que celle de la base carbinolique (XVIII) et correspond par suite à l'absorption d'un éther oxyde (XX).

Dans l'alcool, la forme colorée existe en quantité notable et, ici encore, l'équilibre est déplacé en faveur de la forme colorée à mesure que la dilution augmente, comme on peut le constater en comparant sur la figure VII les courbes des solutions alcooliques de ce corps à N/2.000 (courbe 1) et à N/20.000 (courbe 2).

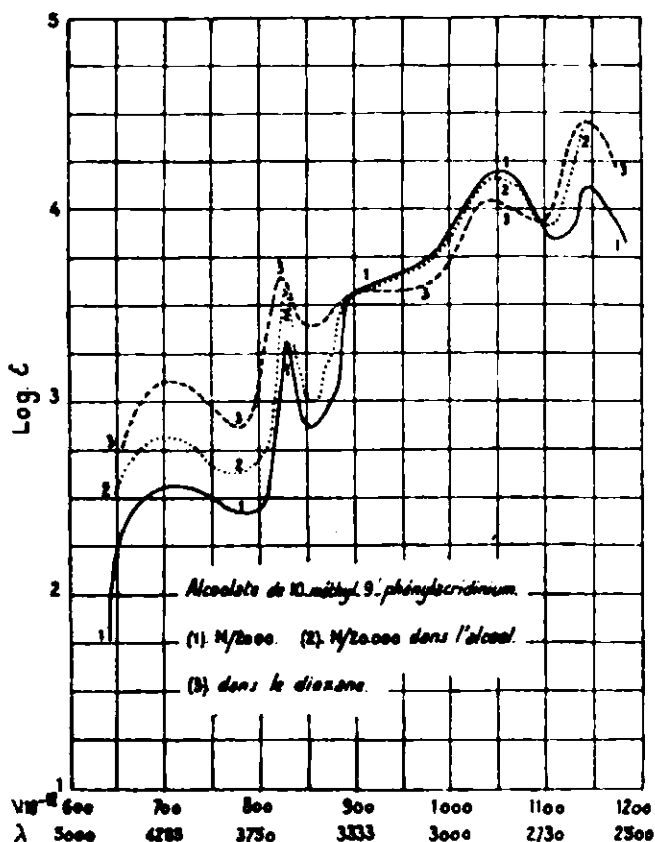
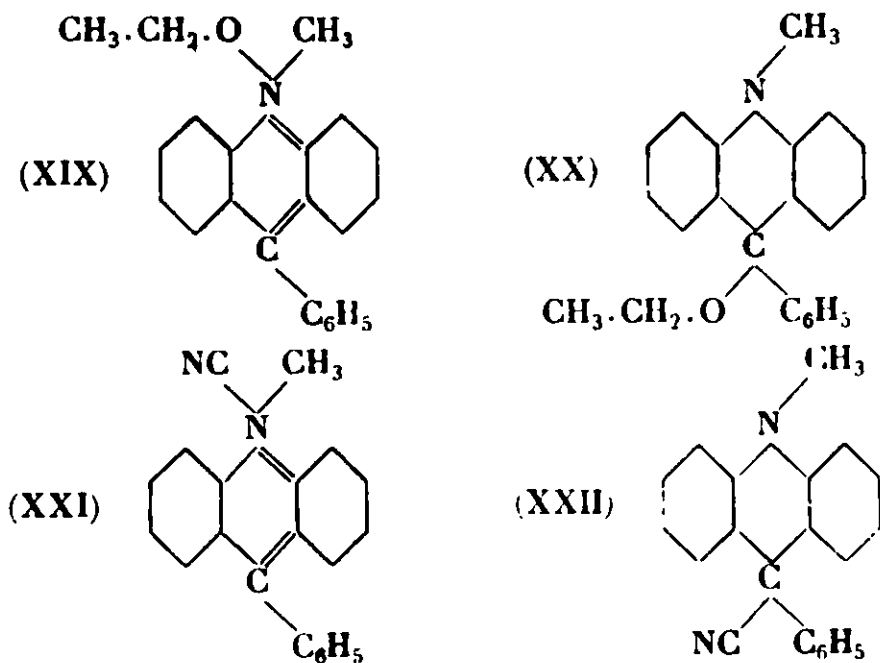


Fig. 7





La solubilité de ce produit dans le dioxane n'est pas suffisante pour que l'on ait pu en mesurer l'absorption à diverses concentrations, comme dans les autres cas. Il est à remarquer que dans ce solvant, les proportions de la forme colorée sont beaucoup plus élevées que celles qui existent dans les solutions de la base dans le dioxane (voir *fig. VII*, la courbe 3 de ce produit dans le dioxane à N/10.000).

IV. *Nitrile*. — Ainsi que les corps précédents, cette substance se trouve en solution sous deux formes tautomères, une forme colorée et une forme incolore dans le visible. Le spectre de la forme colorée est identique à celui du sel en sorte que l'on peut lui attribuer la structure (XXI); l'absorption de l'isomère incolore est la même que celle de l'acridol (XVIII), ce qui permet de la représenter par (XXII).

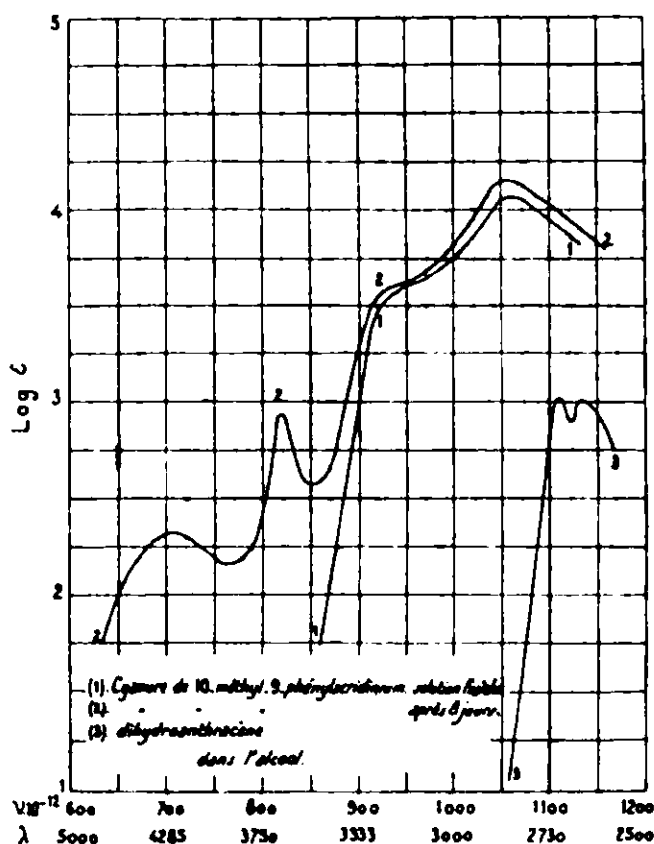


Fig. 8

Ce nitrile, qui à l'état solide est incolore quand il est fraîchement purifié, donne des solutions qui se colorent peu à peu. La mise en équilibre des deux formes est suffisamment lente pour que l'on puisse mesurer l'absorption de la forme incolore à l'état sensiblement pur (voir *fig. VIII*).

#### *Préparation et purification des substances étudiées.*

Nous résumerons brièvement les méthodes qui ont été utilisées pour obtenir les produits étudiés et nous indiquerons comment ils ont été purifiés.

L'acridane a été obtenu en réduisant l'acridine au moyen de Zn en poudre et d'acide chlorhydrique (6). Purifié par plusieurs cristallisations dans l'alcool, il donne des cristaux incolores fondant à 169°.

L'acridine était un produit commercial soigneusement purifié par sublimation et par cristallisation dans de l'alcool. Elle se présente alors sous la forme de cristaux jaunes fondant à 110-111°. Son chlorhydrate qui cristallise avec une molécule d'eau, a été préparé en traitant l'acridine par de l'acide chlorhydrique dilué (20). Par cristallisation dans l'eau (il y est soluble à chaud), il forme de beaux cristaux jaunes.

La phénylacridine a été préparée en chauffant la diphenylamine avec de l'acide benzoïque en présence de  $ZnCl_2$  à 260° (21). Purifié par sublimation suivie de cristallisation dans l'alcool, ce corps constitué par des prismes jaunes fond à 182-183°. Traité par  $ClH$  dilué cette base donne un chlorhydrate qui, après plusieurs cristallisations dans  $ClH$  étendu, se présente sous la forme de cristaux jaunes (22). Ce sel s'hydrolyse partiellement en solution aqueuse.

Iodure de 10-méthyl-9-phénylacridinium. — Pour obtenir cette substance on a chauffé, en tube scellé, un mélange de phénylacridine avec de l'iodure de méthyle pendant 6 heures (6). Cet iodure cristallise en cristaux violet foncé. Traité par de la soude, il est transformé en 10-méthyl-9-phényl-9-oxy-9.10-dihydroacridine qui cristallise dans le benzène sous forme de petites tablettes incolores fondant à 139°. Chauffé au-dessus de son point de fusion, ce composé se colore en rouge et se décompose vers 170° en donnant entre autres produits la phénylacridine.

10-méthyl-9-phényl-9-cyan-9.10-dihydroacridine. — On l'obtient en traitant à chaud l'iodure précédent par une solution de  $KCN$  (7). Elle cristallise incolore dans le benzène ou l'alcool. Soigneusement purifiée par plusieurs cristallisations elle fond à 182-183°.

Chlorure de 10-méthyl-9-phénylacridinium. — Il se forme quand on traite le cyanure précédent par  $ClH$  concentré sous pression, vers 150-160° (23). Il cristallise dans un mélange d'alcool et d'éther, avec une molécule d'eau de cristallisation. Il possède alors une couleur jaune verdâtre. Chauffé vers 140°, il perd son eau de cristallisation et prend une couleur jaune franc.

10-méthyl-9-phényl-9-éthoxy-9.10-dihydroacridine. — Elle se forme par simple cristallisation de la base correspondante, dans de l'alcool éthylique (24). A l'état solide elle est constituée par des cristaux incolores fondant à 112°. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle se dissocie en phénylacridine et alcool éthylique.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. GRABBE et H. CARO, *Ber.*, 1870, 3, 746.
- (2) C. RIEDEL, *Ber.*, 1883, 16, 1609.
- (3) O. HINSEBERG, *Ber.*, 1905, 38, 2800.
- (4) G. PELLINI et D. LOI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1903 (II), 32, 197.
- (5) K. V. AUWERS et R. KRAUL, *Ber.*, 1925, 58, 543.
- (6) A. BERNTHSEN et F. BENDER, 1883, 16, 1802.

- (7) A. HANTZSCH et M. KALE, *Ber.*, 1899, 32, 3109.  
 (8) M. GOMBERG et L. H. CONE, *Ann.*, 1909, 370, 142. — L. H. CONE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, 34, 1695 ; 1914, 36, 2101.  
 (9) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1912, 43, 336.  
 (10) H. DECKER, *Ber.*, 1904, 37, 2938.  
 (11) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1909, 42, 68.  
 (12) A. HANTZSCH, O. K. HOFMANN et S. KYROPOULOS, *Ber.*, 1911, 44, 1783.  
 (13) F. KEHRMANN et E. HAVAS, *Ber.*, 1912, 46, 341.  
 (14) A. HANTZSCH, *Ber.*, 1912, 46, 682 ; 1915, 48, 1338.  
 (15) F. KEHRMANN, *Ber.*, 1915, 48, 1931 ; 1916, 49, 1338.  
 (16) K. LEHMSTEDT et H. HUNDERTMARK, *Ber.*, 1929, 62, 414.  
 (17) D. RADULESCU, *Bull. Soc. Stient, Cluj.* 1929, 4, 333.  
 (18) J. DOBBIE et C. TINKLER, *Proc. Chem. Soc.*, 1904, 21, 74.  
 (19) M. FREUND et G. BODE, *Ber.*, 1909, 42, 1746.  
 (20) C. GRABBE et H. CARO, *Ann.*, 1871, 158, 271.  
 (21) A. BERNTHSEN, *Ber.*, 1883, 16, 767.  
 (22) A. BERNTHSEN, *Ber.*, 1882, 15, 3013.  
 (23) A. KAUFMANN et A. ALBERTINI, *Ber.*, 1909, 42, 2008.  
 (24) H. DECKER, *J. pr. Ch.*, 1892 [2], 45 195.

**N° 23. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de quelques dérivés alcoylés des pyrazolones ; 1<sup>er</sup> Mémoire par M<sup>lle</sup> D. BIQUARD et M. P. GRAM-MATICAKIS.**

(10.9.1940.)

L'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) a montré que ces produits existent, en solution alcoolique et à la température ordinaire, sous deux formes à l'état d'équilibre suivant le schéma :



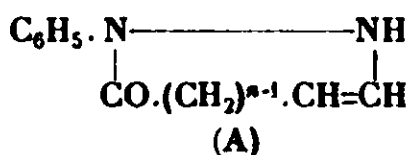
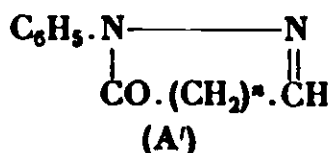
sauf pour les dérivés 4.4-dialcoylés qui ne peuvent avoir que la forme phénylhydrazone (I) et les dérivés 2.4-dialcoylés qui ne sont compatibles qu'avec la forme en -phénylhydrazide (II).

Les auteurs donnent les méthodes de préparation et de purification des substances étudiées.

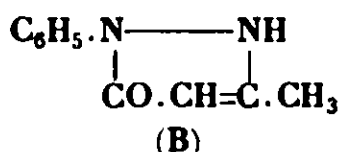
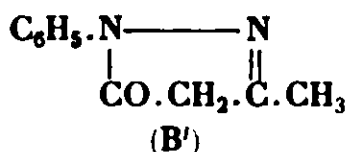
Dans un mémoire précédent nous avons étudié des composés cycliques contenant dans leurs cycles le groupe  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N}(\text{CO})\text{.NH.CO}$  et nous avons constaté que les régularités concernant l'absorption des divers dérivés acidylés de la phénylhydrazine se retrouvaient également dans le cas des composés précédents.

Poursuivant ces recherches, nous avons étudié les substances cycliques de la forme (A) qui peuvent prendre également la structure (A'). Cette dernière structure correspond à des produits dérivant par cyclisation des phénylhydrazones N-acidylées.

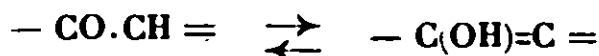
Plus particulièrement, nous nous sommes attachés, dans le présent mémoire, à l'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des corps de la forme (A) pour lesquels  $n = 1$ , c'est-à-dire des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) (1), dont la structure n'est pas complètement élucidée\*.



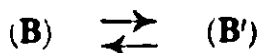
En effet, en nous limitant aux représentations classiques les plus généralement admises de ces phényl-alcoyl-pyrazolones, on peut admettre que ces substances peuvent se présenter sous les formes suivantes :



A ces deux formes B et B', il faut ajouter celles qui en résultent par déplacement des doubles liaisons suivant le schéma :



Parmi les divers dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) (*fig. 1*) la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (VII) ne peut admettre que la forme (B), et, d'autre part, la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (IV) ne peut exister que sous la forme (B'). En comparant les spectres d'absorption de ces deux substances à ceux des autres dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5), on constate que ces dérivés alcoylés ont des spectres d'absorption intermédiaires entre ceux des deux substances précédentes, et que, par suite, ils existent (au moins dans les conditions expérimentales utilisées) sous les deux formes (B) et (B') en équilibre :

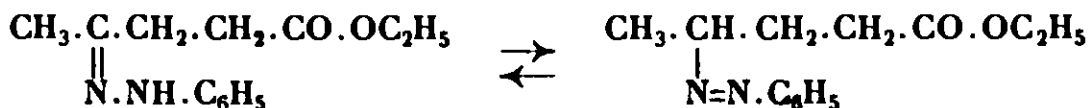


D'autre part, en comparant la courbe d'absorption de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (*fig. 2*) [ou de la 1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5)] avec celle de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle (VIII), on constate que cette dernière est plus près du visible que la première, mais que toutes les deux possèdent la même forme.

On doit noter, de plus, le fait remarquable, qui n'avait pas encore été signalé à notre connaissance, que la partie du spectre d'absorp-

(\*) Des recherches en vue d'étudier la structure des pyrazolones par d'autres moyens spectraux (spectre Raman, spectres I-R, etc.) sont actuellement en cours.

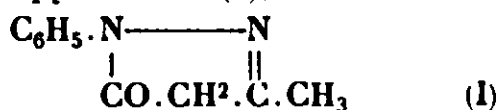
tion du lévulâte d'éthyle comprise entre 4800 et 3430 Å correspond au spectre d'absorption d'un azoïque mixte, par suite la phénylhydrazone du lévulâte d'éthyle se trouve en solution alcoolique en partie sous la forme azoïque. On peut donc représenter sa structure par le schéma :



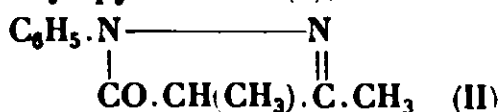
*En résumé*, l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) a montré que ces produits existent en solution alcoolique et à la température ordinaire sous deux formes à l'état d'équilibre suivant le schéma (B)  $\rightleftharpoons$  (B') sauf pour les dérivés 4-dialcoylés qui ne peuvent avoir que la forme (B') et les dérivés 2.4-dialcoylés qui ne sont compatibles qu'avec la forme (B).

Au cours de ce travail nous avons étudié l'absorption des corps suivants :

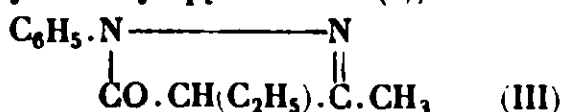
1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5),



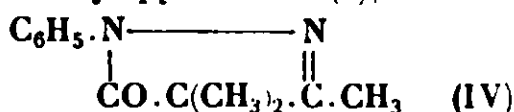
1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5),



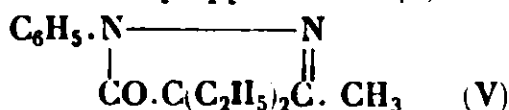
1-phényl-3-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(5),



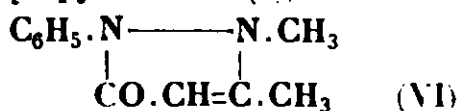
1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5),



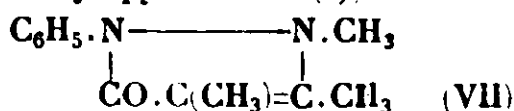
1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5),



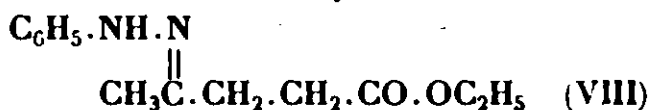
1-phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone-(5),



1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5),



phénylhydrazone du lévulate d'éthyle,



## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Mesures d'absorption

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques (et dans quelques cas sur les solutions cyclohexaniques) des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000 et N/10.000.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption, et, en abscisses, les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) (courbe 1), de la i-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 2), de la i-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3), de la 1-phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 4), et de la 1-phényl-2.3.4-triméthyl pyrazolone-(5) (courbe 5).

La comparaison de ces courbes nous montre que la courbe de la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 5) [substance qui ne peut avoir que la forme (B)] est nettement distincte de celle de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3) [substance qui ne peut exister que sous la forme (B')].

La première de ces deux courbes possède deux bandes d'absorption dont les maxima sont situés vers 2750 et 2475 Å la valeur de  $\log. \epsilon$  du maximum situé vers 2475 Å ( $\log. \epsilon = 3,80$ ) étant légèrement inférieure à celle du maximum situé vers 2750 Å ( $\log. \epsilon = 3,95$ ).

La courbe de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3), présente une bande dont le maximum est situé vers 2430 Å qui correspond à la deuxième bande de la 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) mais avec un coefficient d'absorption plus élevé ( $\log. \epsilon = 4,13$ ); de plus, à la place de la première bande d'absorption de la courbe 5 correspond, sur la courbe 3, un point d'inflexion situé vers 2650 Å et de coefficient d'absorption ( $\log. \epsilon = 3,70$ ) inférieur à celui du maximum de la première bande de la courbe 5.

On peut remarquer que les autres courbes tracées sur cette figure sont intermédiaires entre ces courbe 3 et 5; on peut donc admettre que les dérivés alcoylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) existent sous les deux formes (B) et (B') à l'état d'équilibre.

Sur la figure 2 sont représentées les courbes de la 1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 1), et de la 1-phényl-3-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(5) (courbe 2); de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (courbe 3) et de la 1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5) (courbe 4) et enfin de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle (courbe 5).

Sur cette figure on voit que lorsque l'on passe des dérivés méthylés aux dérivés éthylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) il n'y a pas de différence dans les spectres d'absorption (aux erreurs d'expériences près) : en effet les courbes 1 et 2 sont identiques ainsi que les courbes 3 et 4.

Enfin la courbe 5 qui représente la phénylhydrazonc du lévulate

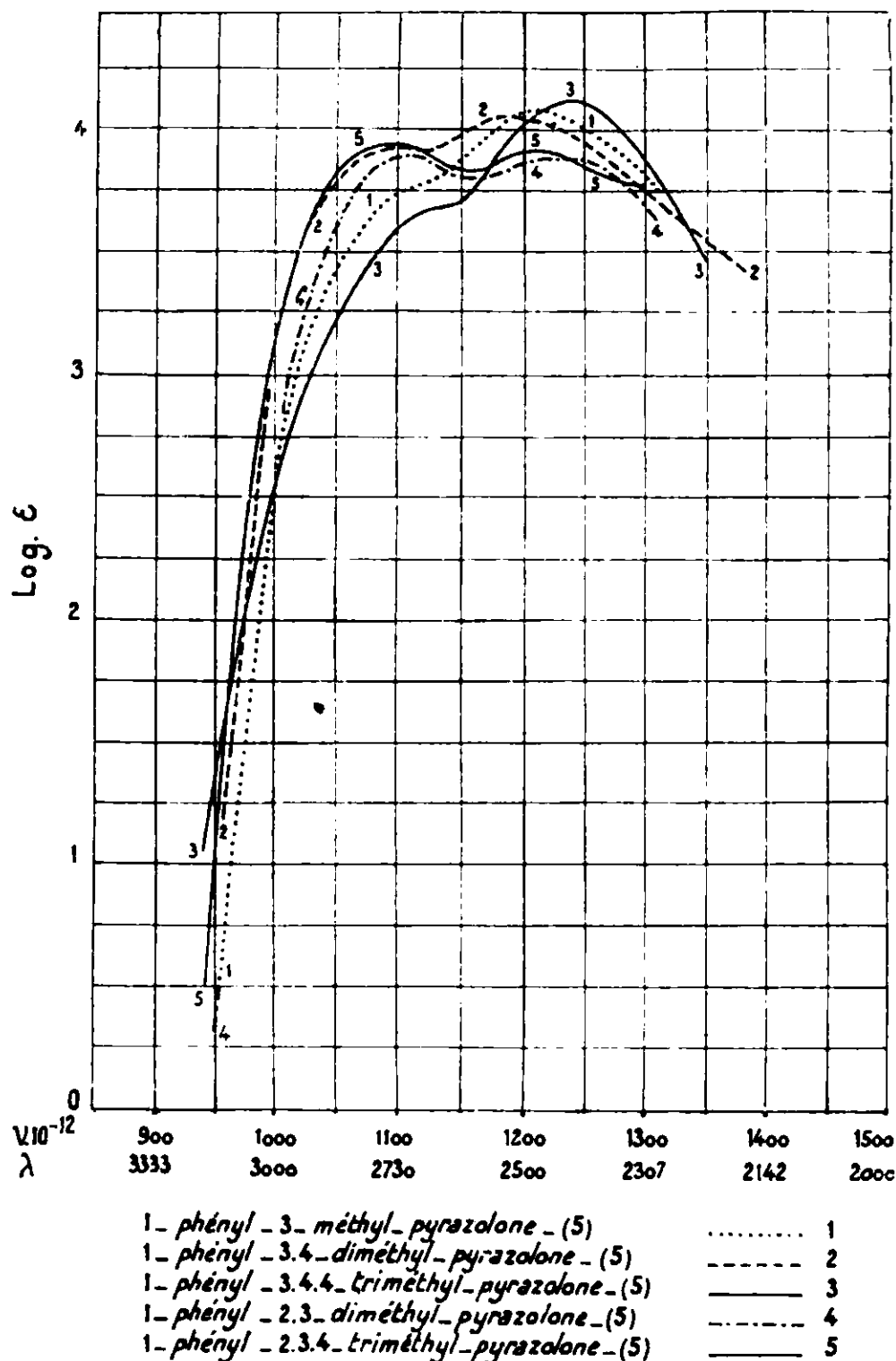


Fig. 1

d'éthyle présente une première bande entre 4800 et 3430 Å qui correspond à la structure d'un azoïque mixte, le reste de la courbe possède une forme analogue à celle de la 1-phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone-(5) [forme (B')], la courbe de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle se trouvant située plus près du visible. On peut donc admettre que la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle existe en solution alcoolique sous deux formes tautomères (azoïque et hydrazone) en équilibre.

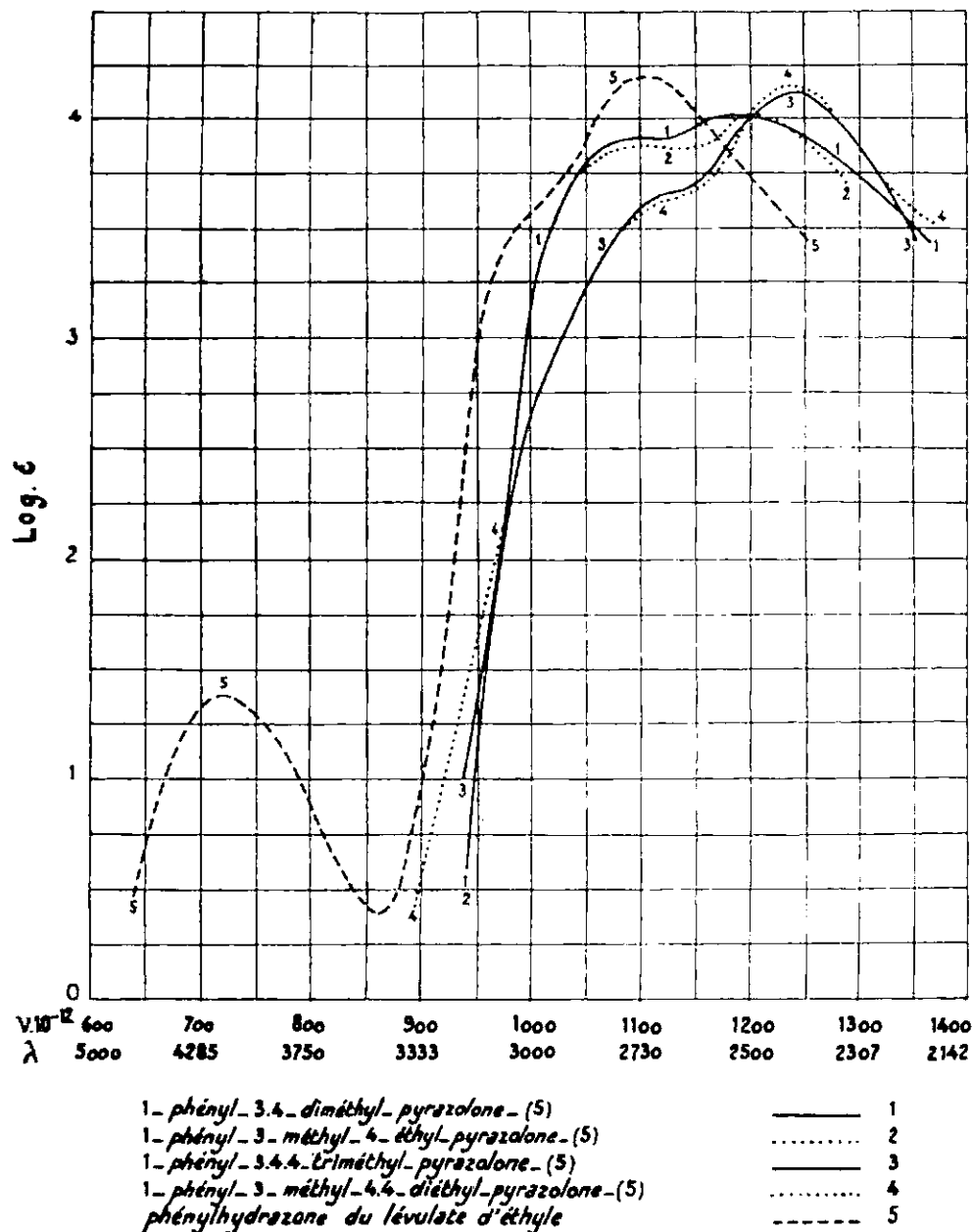


Fig. 2

Sur la figure 3 sont tracées les courbes de la 1-phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone-(5) dans l'alcool (courbe 1) et dans l'hexane (courbe 1') et de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle dans l'alcool (courbe 2) et dans l'hexane (courbe 2').

On remarque que les analogies observées précédemment entre



les spectres de la 1-phényl-3.4.4-trialcoyl-pyrazolone-(5) et de la phénylhydrazone du lévulate d'éthyle en solution alcoolique se retrouvent également pour les spectres de leurs solutions cyclohexaniques.

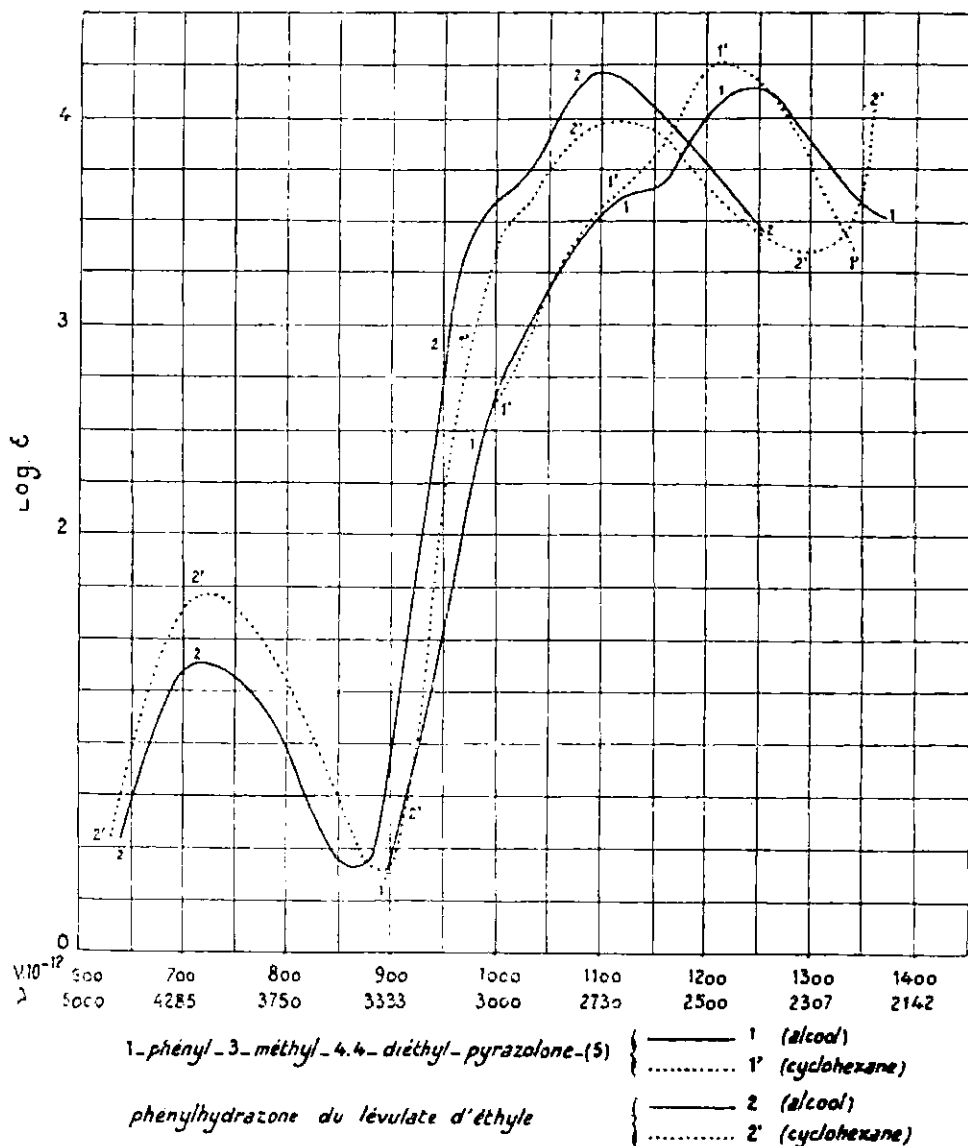


Fig. 3

## II. — Préparation et purification des substances.

Tous les dérivés C-alcoylés de la 1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) ont été préparés suivant la méthode classique de Knorr par chauffage à 140° des phénylhydrazones des dérivés de l'acétylacétate d'éthyle, jusqu'à cessation de distillation de l'alcool. Les phénylhydrazones se forment elles-mêmes très facilement par action d'une molécule de phénylhydrazine sur une molécule de dérivé alcoylé de l'acétylacétate d'éthyle.

Les dérivés N-méthylés des 1-phényl-3-méthyl-pyrazolones-(5) ont été obtenus par action de  $\text{ICH}_3$ , en présence d'alcool méthylique, et à 100°, sur les pyrazolones correspondantes.

1° *1-Phényl-3-méthyl-pyrazolone*-(5). (P. F. 127°; Eb<sub>14</sub> : 192°). — Ce corps a été préparé (1) par chauffage à 140-150° de la phénylhydrazone de l'acétylacétate d'éthyle sans qu'il soit nécessaire d'isoler cette phénylhydrazone à l'état pur. Cette dernière se forme avec dégagement de chaleur en mélangeant des quantités équimoléculaires de phénylhydrazine et d'acétylacétate d'éthyle fraîchement distillé.

La pyrazolone a été purifiée par des distillations et des cristallisations dans l'alcool à 95°.

2° *1-Phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 120°; Eb<sub>17</sub> : 203°). — Cette substance a été obtenue (2) en chauffant à 140-150° un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et de  $\alpha$ -méthyl-acétylacétate d'éthyle. Elle a été purifiée par distillations et cristallisations dans l'alcool.

3° *1-Phényl-3.4.4-triméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 55°; Eb<sub>14</sub> : 164°). — La préparation de ce composé a été réalisée comme celle de son homologue inférieur, en chauffant à 140-160° la phénylhydrazone de l' $\alpha$ , $\alpha$ -diméthyl-acétylacétate d'éthyle (3). Cette pyrazolone a été purifiée par distillations et cristallisations répétées dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole.

4° *1-Phényl-3-méthyl-4-éthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 107°; Eb<sub>12</sub> : 189°). — Préparée comme le produit précédent, par condensation de la phénylhydrazine et de l' $\alpha$ -éthyl-acétylacétate d'éthyle et purifiée par distillations et cristallisations dans l'acétate d'éthyle, elle se présente sous forme d'aiguilles incolores (4).

5° *1-Phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 39°; Eb<sub>12</sub> : 176°). — Ce corps a été obtenu par un très long chauffage à 140-180° d'un mélange équimoléculaire de phénylhydrazine et d' $\alpha$ , $\alpha$ -diéthyl-acétylacétate d'éthyle. Cette pyrazolone a été purifiée par distillations et cristallisations dans l'éther de pétrole (aiguilles incolores). Ce produit est très soluble dans l'alcool, l'éther.

Remarquons que la phénylhydrazone de l' $\alpha$ , $\alpha$ -diméthyl-acétylacétate d'éthyle ainsi que celle de l' $\alpha$ , $\alpha$ -diéthyl-acétylacétate d'éthyle, se cyclisent beaucoup plus difficilement, par suite sans doute d'un encombrement stérique, que celle des phénylhydrazones de l'acétyl-acétate d'éthyle et de l' $\alpha$ -alcoyl(méthyl- ou éthyl-)acétyl-acétate d'éthyle.

6° *1-Phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 113°). — Cette substance a été obtenue (5) par chauffage pendant quelques heures à 110-115° d'un mélange en parties égales de ICH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH et de 1-phényl-2.3-diméthyl-pyrazolone-(5). Elle a été purifiée par des cristallisations dans le toluène.

7° *1-Phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone*-(5) (P. F. 82°; Eb<sub>18</sub> : 220°). — Préparée (6) comme le corps précédent avec un rendement presque théorique, cette substance a été purifiée par distillations et cristallisations dans un mélange d'éther et d'éther de pétrole (aiguilles).

8° *Phénylhydrazone du lévulate d'éthyle* (P. F. 110°) (7). — Préparée en mélangeant des quantités équimoléculaires de lévulate d'éthyle et de phénylhydrazine, cette substance a été purifiée par des cristallisations dans le benzène.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) KNORR, *Ber.*, 1883, 16, 2597.
- (2) KNORR et BLANK, *Ber.*, 1884, 17, 2050.
- (3) KNORR, *Ann.*, 1887, 238, 166.
- (4) KNORR et BLANK, *Ber.*, 1883, 17, 2051.
- (5) KNORR, *Ann.*, 1887, 238, 160.
- (6) KNORR, *Ann.*, 1887, 238, 162.
- (7) FISHER, *Ann.*, 1886, 236, 148.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

**N° 24. — Contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de quelques dérivés alcoylés des pyrazolones (2° mémoire); par M<sup>lle</sup> D. BIQUARD et M. P. GRAMMATICAKIS.**

(24.9.1940.)

L'étude de l'absorption dans l'U.-V. moyen des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) a montré que :

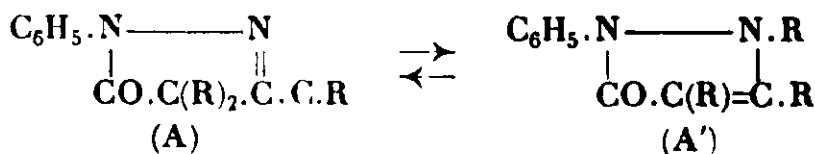
1° Ces produits possèdent une courbe d'absorption de forme semblable laquelle est différente de celle des courbes d'absorption des dérivés correspondants de la 1-phényl-pyrazolone-(5), ce qui permet la différenciation spectrale de ces deux catégories de pyrazolones [pyrazolones-(3) et pyrazolones-(5)].

2° La courbe d'absorption de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) se déplace de plus en plus vers le visible avec l'augmentation du nombre des alcoyles substituant les H du carbone ou de l'azote du noyau pyrazolique.

3° La comparaison des spectres d'absorption du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol et de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) montre que la courbe du méthoxy-1-phényl-pyrazol se trouve déplacée vers l'U.-V. par rapport à celle de son isomère dérivé de la 1-phényl-pyrazolone-(3).

Les auteurs donnent les méthodes de préparation et de purification des substances étudiées.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons étudié les spectres d'absorption dans l'ultra-violet de la 1-phényl-pyrazolone-(5) et de quelques-uns de ses dérivés alcoylés (méthylés, éthylés) ce qui nous a permis de montrer (en admettant la représentation classique des pyrazolones et de leurs dérivés) que ces substances existent en solution alcoolique et à la température ordinaire sous deux formes à l'état d'équilibre suivant le schéma :

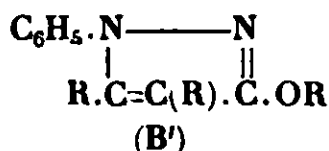
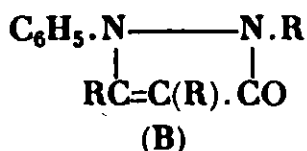


exception faite, évidemment, pour les 1-phényl-3.4.4-trialcoyl-pyrazolones-(5) pour lesquelles seule la forme A est possible et pour les 1-phényl-2.3.4-trialcoyl-pyrazolones-(5) qui ne sont compatibles qu'avec la forme A'.

De plus, nous avons constaté que tous les dérivés alcoylés étudiés des 1-phényl-pyrazolones-(5) possédaient des courbes d'absorption de forme semblable présentant deux bandes d'absorption (maxima situés vers 2750 et 2450 Å).

Poursuivant ces recherches sur d'autres 1-phényl-pyrazolones nous avons abordé l'étude des spectres d'absorption dans l'U.-V. moyen des 1-phényl-pyrazolones-(3), produits qui se forment fréquemment à côté des 1-phényl-pyrazolones-(5). De plus, la distinction, par des procédés chimiques, des dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) de ceux de la 1-phényl-pyrazolone-(3) étant difficile, comme on peut le constater d'après la controverse qui eut lieu entre Kuorr et Nef (2) relativement à la formule de l'antipyrine, nous avons pensé que les spectres U.-V. pourraient servir comme moyen d'identification de ces deux catégories de pyrazolones. En effet, comme on le verra par la suite, les dérivés alcoylés des 1-phényl-pyrazolones-(5) ont des spectres d'absorption U.-V. différents de ceux des dérivés alcoylés des 1-phényl-pyrazolones-(3).

On peut admettre que les dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) peuvent se présenter sous les formes suivantes :



Parmi les dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3), la 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) [ou la 1-phényl-2-méthyl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3)] est incompatible avec la forme (B'), tandis que le 1-phényl-3-méthoxy-4-éthyl-5-méthyl-pyrazol ne peut admettre que la forme (B'). En comparant les spectres d'absorption de ces deux substances on constate que la courbe d'absorption du 1-phényl-3-méthoxy-4-éthyl-5-méthyl-pyrazol se trouve déplacée vers l'U.-V par rapport à celle de la 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) et que, par suite, la forme oxy-phénylhydrazone (B') est différente, au point de vue spectral, de la forme phénylhydrazide (B) (*fig. II*).

D'autre part, la comparaison des spectres d'absorption des différents dérivés C- ou N-alcoylés de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) montre que l'alcoylation sur le carbone ou l'azote s'accompagne d'un déplacement de la courbe d'absorption vers le visible sans changement important dans la forme, la courbe d'absorption de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) se trouvant déplacée de plus en plus vers le visible à mesure qu'augmente le nombre des alcoyles substituant les H du noyau pyrazolique (*fig. I*).

En particulier, il est à remarquer que la substitution des H du carbone (situé en 4 par exemple) ou de l'azote du noyau pyrazolique par un alcoyle (CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> par exemple) provoque un

déplacement de la courbe d'absorption de la 1-phényl-pyrazolone-(3) vers le visible, le maximum de la bande d'absorption correspondant au dérivé N-méthylé et celui relatif au dérivé C-méthylé (situé en 4) de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) ayant la même valeur et la même position (*fig. I*).

Etant donné que les courbes d'absorption de tous les dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) ont la même forme qui est différente de celle des courbes d'absorption de tous les dérivés alcoylés correspondants de la 1-phényl-pyrazolone-(5), comme on peut le voir sur la figure IV, l'étude des spectres d'absorption dans l'U.-V. constitue un procédé facile pour déterminer la position du groupe CO dans le noyau pyrazolique.

En comparant les courbes d'absorption de la  $\beta$ -crotonoyl-phénylhydrazine et de la  $\beta$ -cinnamoyl-phénylhydrazine avec celles des produits dérivant de ces phénylhydrazides par cyclisation avec formation des dérivés pyrazoliques correspondants, la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) et la 1.5-diphényl-pyrazolone-(3), on constate que le passage de ces  $\beta$ -acidyl-phénylhydrazines aux dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) s'accompagne d'un fort effet hypsochrome (*fig. III*).

*En résumé*, l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen des dérivés N- et C-alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3) a montré que :

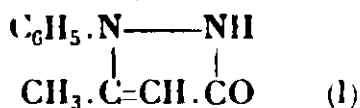
1° Ces produits possèdent une courbe d'absorption de forme semblable laquelle est différente de celle des courbes d'absorption des dérivés correspondants de la 1-phényl-pyrazolone-(5), ce qui permet la différenciation spectrale de ces deux catégories de pyrazolones [pyrazolones-(3) et pyrazolones-(5)].

2° La courbe d'absorption de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) se déplace de plus en plus vers le visible avec l'augmentation du nombre des alcoyles substituant les H du carbone ou de l'azote du noyau pyrazolique.

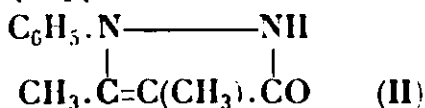
De plus, la comparaison des spectres d'absorption du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol et de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) montre que la courbe du méthoxy-1-phényl-pyrazol se trouve déplacée vers l'ultra-violet par rapport à celle de son isomère dérivé de la 1-phényl-pyrazolone-(3).

Au cours de ce travail, nous avons mesuré l'absorption des corps suivants :

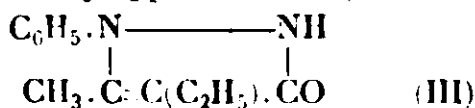
1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3)



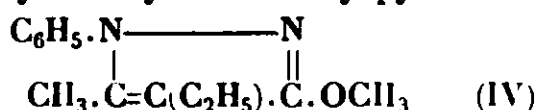
1-phényl-1.5-diméthyl-pyrazolone-(3)



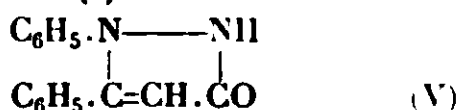
1-phényl-1-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3)



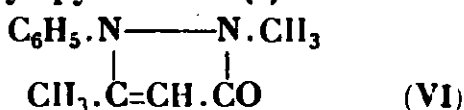
## 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol



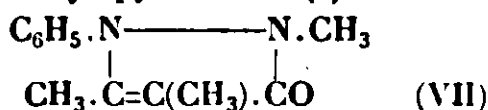
## 1.5-diphényl-pyrazolone-(3)



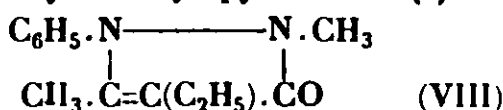
## 1-phényl-2,5-diméthyl-pyrazolone-(3)



## 1-phényl-2,4,5-triméthyl-pyrazolone-(3)



## 1-phényl-2,5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3)



## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

1. — *Mesures d'absorption.*

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000 et N/10.000 sauf dans certains cas sur des solutions N/200, N/2.000 et N/20.000 (par suite de leurs faibles solubilités dans l'alcool).

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption, et, en abscisses les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

Sur la figure I se trouvent tracées les courbes de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 1), de la 1-phényl-4,5-diméthyl-pyrazolone-(3) (courbe 2), de la 1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 3), de la 1-phényl-2,5-diméthyl-pyrazolone-(3) (courbe 4), de la 1-phényl-2,4,5-triméthyl-pyrazolone-(3) (courbe 5), de la 1-phényl-2,5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) (courbe 6) et de la 1,5-diphényl-pyrazolone-(3) (courbe 7).

La comparaison de ces courbes nous montre que l'alcoylation soit sur le carbone, soit sur l'azote du noyau pyrazolique de la 1-phényl-pyrazolone-(3) entraîne un déplacement de la courbe d'absorption de cette dernière substance vers le visible, ce déplacement étant d'autant plus grand que le nombre de substituants alcoyles ( $\text{CH}_3$  ou  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) est plus grand. De plus, comme on pouvait le prévoir, les courbes d'absorption de la 1-phényl-4,5-diméthyl-

pyrazolone-(3) et de la 1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3) sont absolument identiques, le remplacement d'un  $\text{CH}_3$  par un  $\text{C}_2\text{H}_5$  ne provoquant aucune modification spectrale. Il en est de même pour la 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) et la 1-phényl-2.5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3).

Enfin la courbe d'absorption de la 1.5-diphényl-pyrazolone-(3)

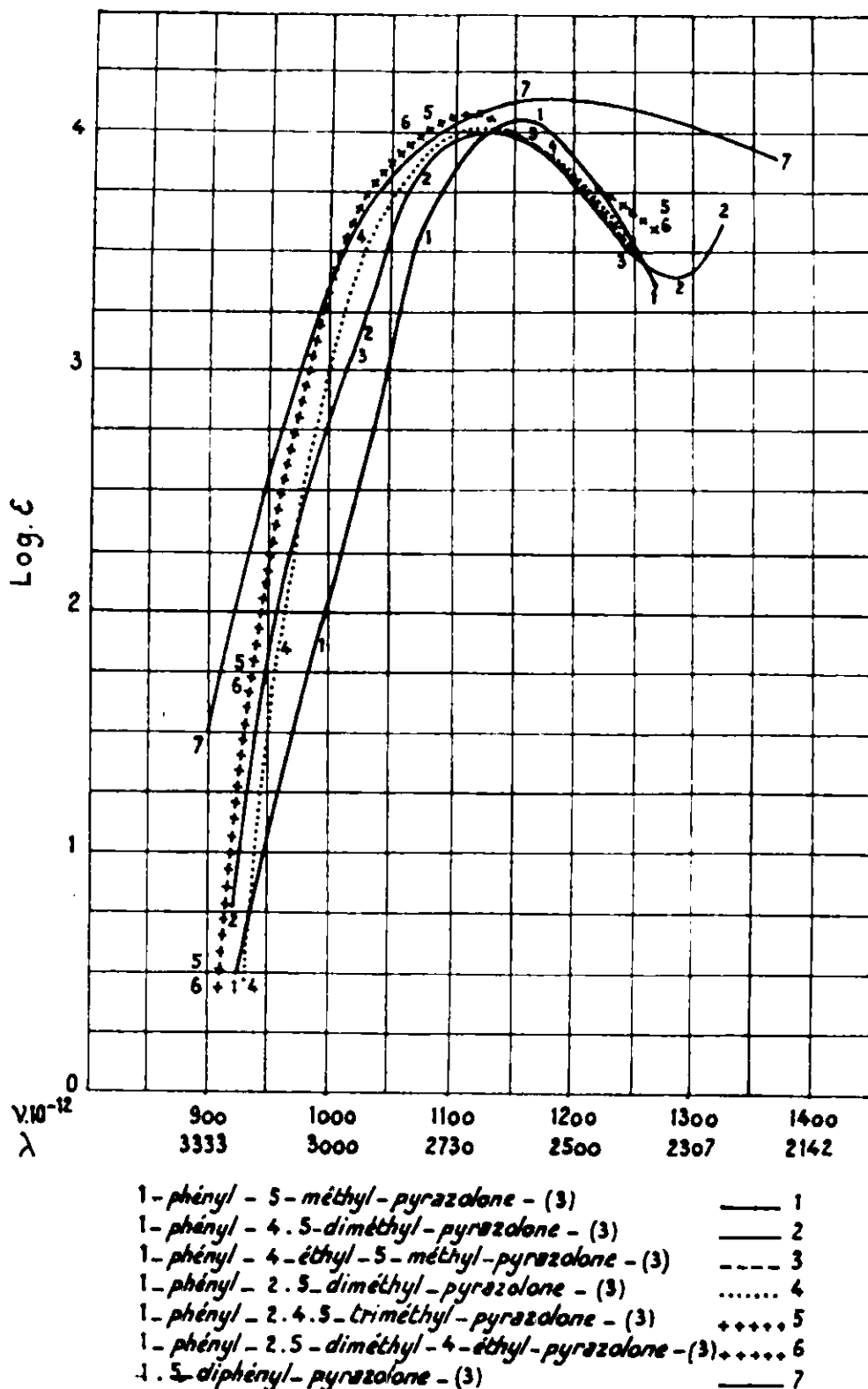


Fig. 1

présente une bande beaucoup plus large que la bande correspondante des courbes des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(3), mais la valeur de son maximum est plus forte que celle du maximum de la bande de la courbe de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3), la position du maximum de cette dernière se trouvant déplacée vers le visible par rapport à celle du maximum de la première.

La figure II contient les courbes d'absorption de la 1-phényl-5-

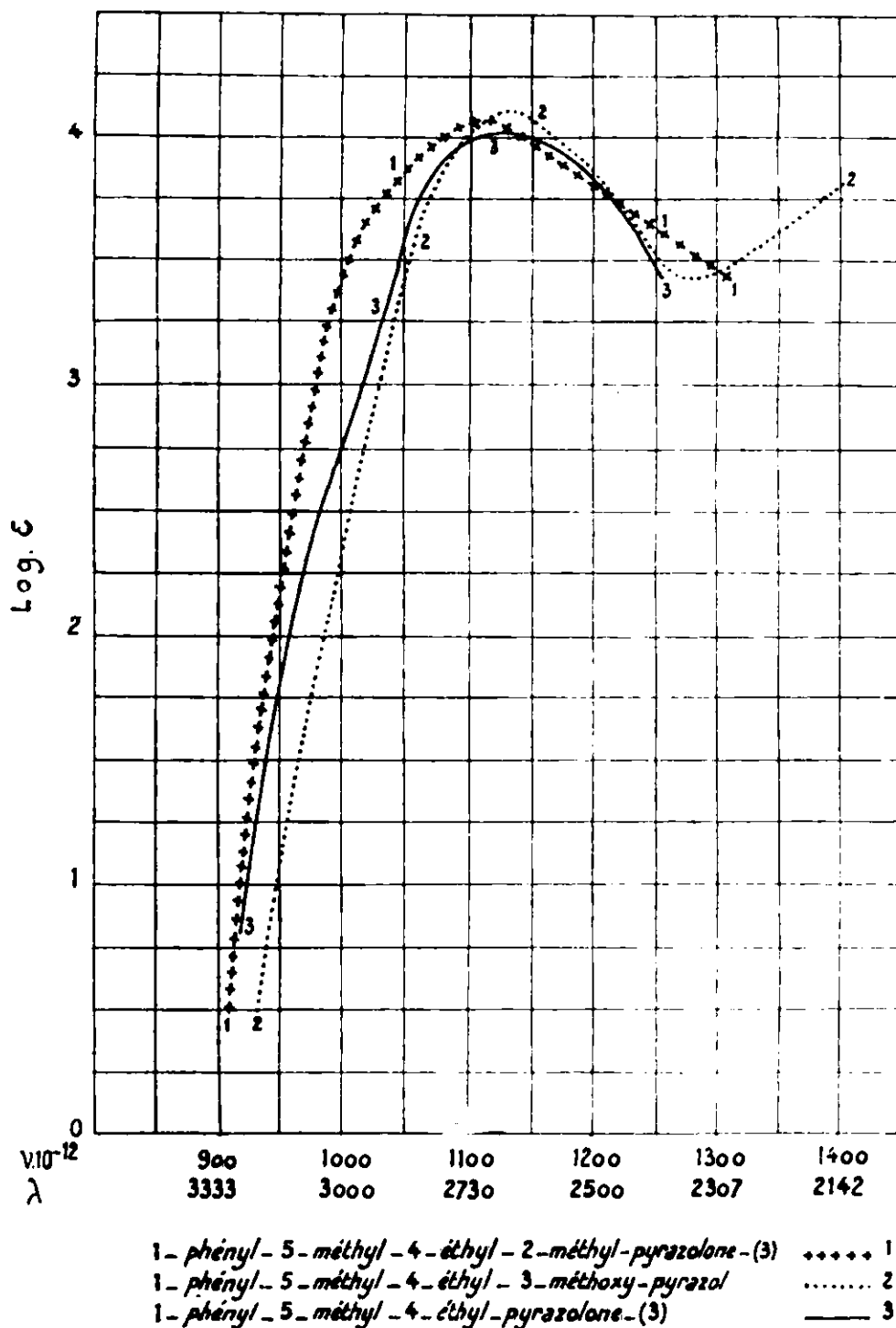


Fig. 2



méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 1) et du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol (courbe 2) et de la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) (courbe 3).

En comparant ces courbes, on constate que la courbe du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol est déplacée vers l'U.-V. par rapport à celle de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3), la méthylation sur l'oxygène de la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) s'accompagnant d'un très faible effet hypsochrome tandis que la méthylation sur l'azote de cette même substance produit, par contre, un effet bathochrome.

Sur la figure III se trouvent tracées les courbes de la  $\beta$ -crotonoyl-phénylhydrazine (courbe 1), de la  $\beta$ -cinnamoyl-phénylhydrazine (courbe 2), de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (courbe 3) et de la 1-phényl-5-phényl-pyrazolone-(3) (courbe 4).

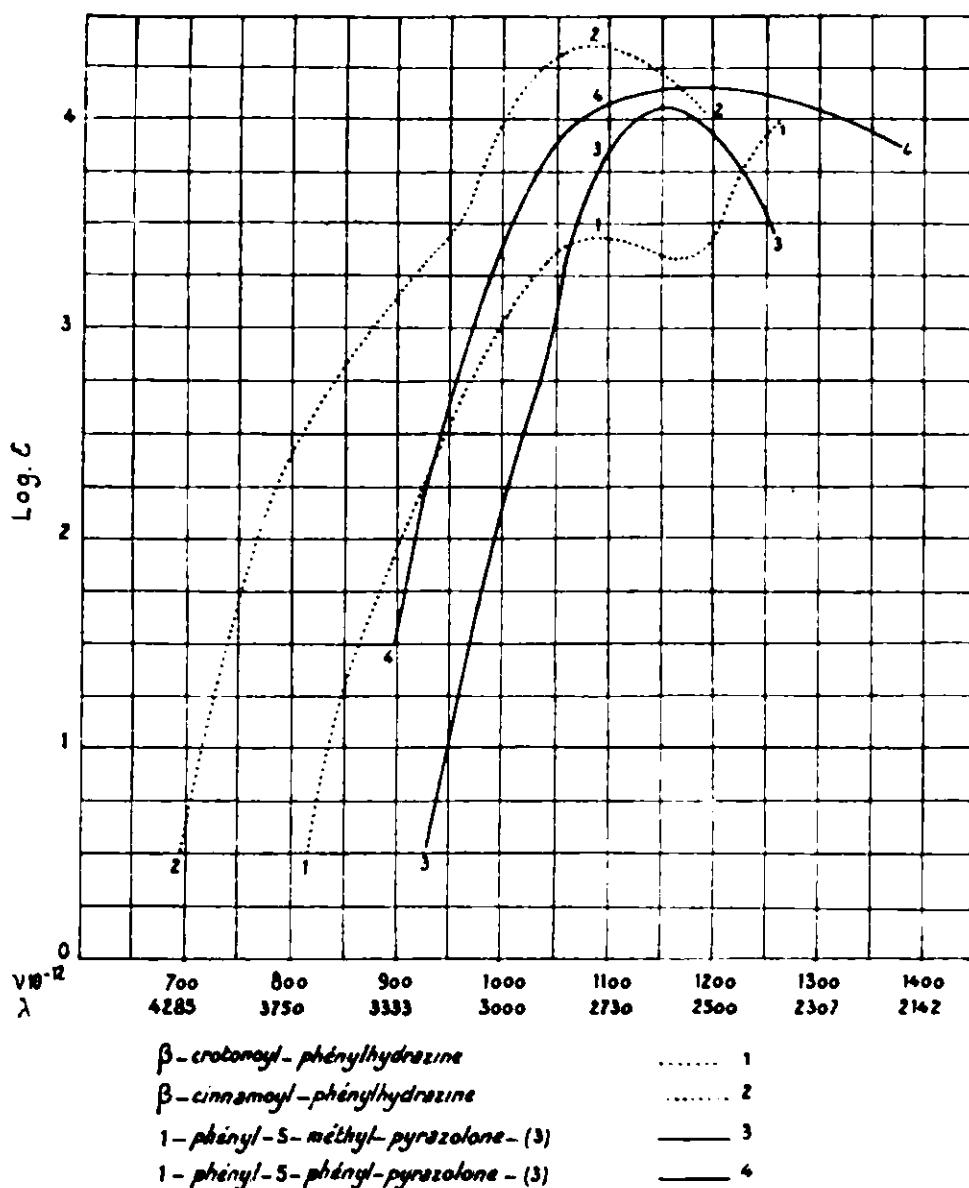


Fig. 3

On constate que les courbes d'absorption des  $\beta$ -acidyl-phénylhydrazines précédentes se trouvent situées plus près du visible

que celles des 1-phényl-pyrazolones-(3) provenant des premières par fermeture de leurs chaînes avec formation des dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(3).

Enfin, en examinant les courbes d'absorption de quelques dérivés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) [1-phényl-3-méthyl-pyrazolone-(5) (*fig. IV*, courbe 1), 1-phényl-3.4-diméthyl-pyrazolone-(5) (*fig. IV*,

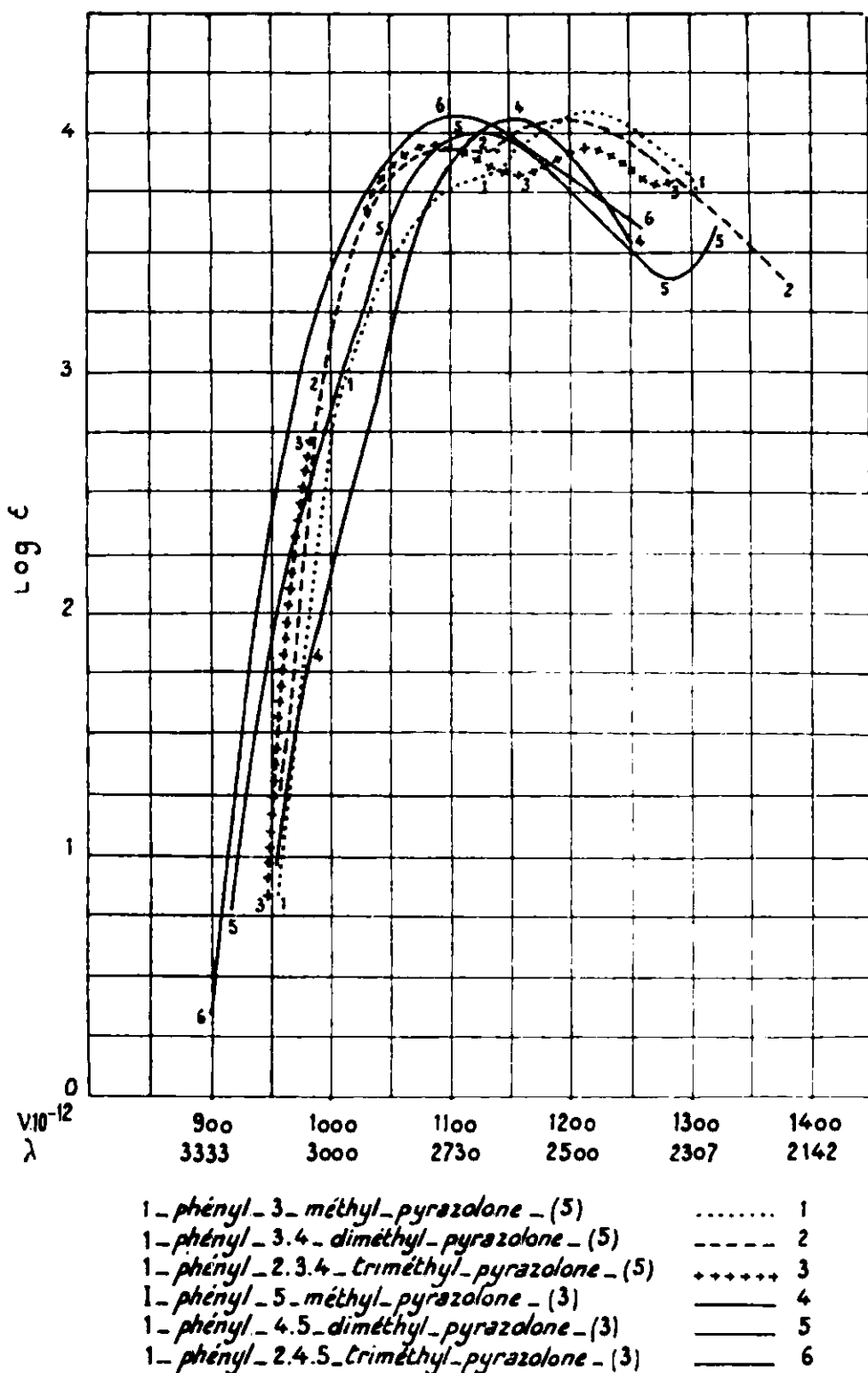


Fig. 4

courbe 2), 1-phényl-2.3.4-triméthyl-pyrazolone-(5) (*fig.* IV, courbe 3]) et des dérivés isomères de la 1-phényl-pyrazolone-(3) [1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (*fig.* IV, courbe 4), 1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3) (*fig.* IV, courbe 5), 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) (*fig.* IV, courbe 6)], on constate que ces dérivés alcoylés absorbent tous dans la même région spectrale, mais ont des courbes d'absorption de forme différente, celles des dérivés alcoylés de la 1-phényl-pyrazolone-(5) présentant deux bandes tandis que les courbes d'absorption des dérivés isomères de la 1-phényl-pyrazolone-(3) n'en possèdent qu'une seule. Cette différence permet la différenciation facile de la position du groupe CO sur le noyau pyrazolique de la 1-phényl-pyrazolone.

## II. — Préparation et purification des substances.

Tous les dérivés C-alcoylés de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) ont été préparés suivant la méthode de Michaelis (3), par chauffage au bain-marie d'un mélange, en quantités équimoléculaires, de  $\beta$ -acétyl-phénylhydrazine, d'acétylacétate d'éthyle ou de ses dérivés alcoylés et de  $\text{PBr}_3$  jusqu'à cessation de dégagement de  $\text{BrH}$ . Nous avons constaté que le remplacement de  $\text{PCl}_3$ , utilisé par Michaelis, par  $\text{PBr}_3$  augmente en général le rendement.

Les dérivés N-méthylés de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) ont été obtenus par action de l'iodure de méthyle, en présence d'alcool méthylique et à  $100^\circ$ , sur les pyrazolones correspondantes.

La purification de ces substances a été effectuée par distillation sous pression réduite et cristallisations ultérieures.

1° 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (P. F.  $167^\circ$ ) (4). — Cette substance a été préparée en chauffant au B.-M. des quantités équimoléculaires de  $\beta$ -acétylphénylhydrazine, d'acétylacétate d'éthyle et de  $\text{PBr}_3$  jusqu'à cessation de dégagement de  $\text{BrH}$ . Cette pyrazolone a été purifiée par distillation sous pression réduite et cristallisations dans l'alcool.

2° 1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3) (P. F.  $254^\circ$ ) (5). La préparation de ce composé a été réalisée comme celle de son homologue inférieur précédent, en chauffant au bain-marie un mélange équimoléculaire de  $\alpha$ -méthyl-acétylacétate d'éthyle, de  $\beta$ -acétylphénylhydrazine et de  $\text{PBr}_3$ . Remarquons que dans ce cas la réaction est beaucoup plus lente que pour le cas précédent et que le rendement est supérieur à celui obtenu dans la préparation de la 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3).

Cette substance a été purifiée par cristallisations dans l'acide acétique.

3° 1-phényl-4-éthyl-5-méthyl-pyrazolone-(3) (P. F.  $172^\circ$ ). — La préparation de ce composé a été effectuée exactement comme celle du produit précédent en utilisant l' $\alpha$ -éthyl-acétylacétate d'éthyle à la place de l' $\alpha$ -méthyl-acétylacétate d'éthyle employé dans la préparation précédente.

Les mêmes remarques concernant le rendement et l'allure de la réaction précédente s'appliquent également dans le cas présent.

Ce produit a été purifié par des cristallisations dans l'acide acétique (aiguilles).

Analyse (Dumas).  $C_{16}H_{18}ON_2$  Calc. 13,86 Tr. 14,2

*Remarque.* — Un essai de condensation par le procédé précédent de l' $\alpha,\alpha$ -diéthyl-acétylacétate d'éthyle avec la  $\beta$ -acétyl-phénylhydrazine en présence de  $PBr_3$  n'a pas donné de dérivé de la 1-phényl-pyrazolone-(3), comme d'ailleurs il était à prévoir.

4° 1.5-diphényl-pyrazolone-(3) (P. F. 256°) (6). — Ce produit a été obtenu par distillation sous pression réduite de la  $\beta$ -cinnamoyl-phénylhydrazine. Il a été purifié par des cristallisations dans l'acétate d'éthyle.

5° 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol (Eb<sub>16</sub> : 175°). — Ce produit s'obtient à côté de son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3), produit principal, par traitement d'une molécule de la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3) avec une molécule de méthylate de sodium et une molécule d'iodure de méthyle. On laisse ce mélange en contact à la température ordinaire pendant 24 heures. Ensuite on distille l'alcool et le  $ICH_3$  qui n'a pas réagi, on ajoute de l'eau et l'on épuise à l'éther le 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol (rendement 30 0/0 environ), son isomère la 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-2-méthyl-pyrazolone-(3) restant en solution aqueuse.

Le 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol est un liquide incolore, d'odeur étherée agréable, distillant à 175° sous 16 mm.

Analyse (Dumas).  $C_{18}H_{20}ON_2$  Calc. 12,96 Tr. 12,4

6° 1-phényl-2.5-diméthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3). (P. F. 65°; Kb<sub>16</sub> : 210°). — Ce produit qui se forme à côté du 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy-pyrazol dans la préparation précédente, est extrait de la solution aqueuse au moyen de chloroforme après alcalinisation. Le résidu de l'évaporation du  $CHCl_3$  est soumis à une distillation sous pression réduite et à des cristallisations dans la ligroïne (aiguilles).

Ce même produit a été obtenu également par chauffage pendant quelques heures à 100-110° d'un mélange en parties égales de  $ICH_3$ ,  $CH_3OH$  et de 1-phényl-5-méthyl-4-éthyl-pyrazolone-(3).

Analyse (Dumas).  $C_{18}H_{20}ON_2$  Calc. 12,96 Tr. 13,2

7° 1-phényl-2.5-diméthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 113°) (7). — Cette substance a été obtenue par chauffage, pendant quelques heures à 100-110°, d'un mélange en parties égales de  $CH_3I$ ,  $CH_3OH$  et de 1-phényl-5-méthyl-pyrazolone-(3). Elle a été purifiée par des cristallisations dans la ligroïne.

8° 1-phényl-2.4.5-triméthyl-pyrazolone-(3) (P. F. 97°) (5). — Préparée comme le produit précédent en utilisant la 1-phényl-4.5-diméthyl-pyrazolone-(3), cette substance a été purifiée par des cristallisations dans la ligroïne.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) D. Biquard et P. Grammaticakis, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 216.
- (2) Nef, *Ann.*, 1890, 258, 267; 1891, 266, 70-74).
- (3) Michaelis, *Ann.*, 1904, 338, 269.
- (4) Mayer, *Ber.*, 1903, 38, 717.
- (5) Michaelis et Drews, *Ann.*, 1906, 350, 323.
- (6) Knorr, *Ber.*, 1887, 20, 1108.
- (7) Michaelis, *Ann.*, 1904, 338, 282.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

## BIBLIOGRAPHIE

**Analyse quantitative minérale à l'aide des stilliréactions**, par M. R. DELABY, Professeur à la Faculté de Pharmacie de Paris, et M. J. A. GAUTIER, chef de Travaux à la Faculté de Paris, 1 vol., 235 p. Masson et Cie, Ed., Paris, 1940.

La microanalyse et, surtout, la semi-microanalyse organiques sont depuis de nombreuses années utilisées dans les laboratoires français où elles rendent de précieux services. Il n'en est pas de même de la semi-microanalyse minérale qui pourtant est couramment employée dans de nombreux laboratoires étrangers à la suite, entre autres, des travaux et des ouvrages de Feigl et de van Nieuwenburg et de leurs écoles. Si les analystes de notre pays recourent fréquemment à des réactifs très sensibles pour reconnaître certains corps minéraux à l'état de traces, ils n'utilisent pas ces techniques systématiquement pour la séparation et l'identification des cations et des anions. Cela tient surtout à ce que les chimistes français ne disposaient pas d'un ouvrage en notre langue leur servant de guide et leur évitant des recherches bibliographiques, sinon pénibles, du moins fastidieuses, ou la traduction d'ouvrages étrangers dont la nécessité ne leur paraissait pas s'imposer puisqu'ils disposaient de la pratique courante de l'analyse minérale dont ils ont l'habitude.

C'est cette grosse lacune que vient combler l'ouvrage de MM. R. Delaby et J. A. Gautier. Les analystes français seront vite conquis par la rapidité, la sûreté et la haute élégance des techniques des « stilliréactions » n'utilisant que quelques gouttes de liqueurs et de réactifs et un matériel extrêmement restreint. Ils reconnaîtront rapidement que l'usage de la semi-microanalyse minérale leur évite un gaspillage de temps et de réactifs précieux. Les qualités de style et d'exposition, d'ordre et de méthode de l'ouvrage qui leur est soumis achèveront de faire des adeptes à ces nouvelles méthodes analytiques.

M. Delaby, Professeur de Chimie Analytique à la Faculté de Pharmacie de Paris, s'est attaché depuis plusieurs années à développer en France par son enseignement la pratique des stilliréac-

tions en analyse minérale; avec l'aide de son Chef de Travaux et collaborateur M. J. A. Gautier; il les a introduites dans l'enseignement pratique des étudiants en Pharmacie. Leur livre n'est donc pas un ouvrage de compilation, mais l'œuvre de deux expérimentateurs qui ont utilisé, vérifié et perfectionné les méthodes qu'ils préconisent.

Le premier chapitre, consacré aux généralités traite, en particulier, de la sensibilité et de la spécificité des stilliréactions, de l'amélioration de la spécificité (précipitation des ions perturbateurs, précipitation fractionnée en zones concentriques, séparation capillaire des ions, adsorption chromatographique, dissolution de composés solubles, oxydation ou réduction d'ions, utilisation des complexes) et de l'amélioration de la sensibilité (augmentation de la visibilité, emploi de réactions catalytiques et de précipitations induites, catalyse par formation de complexes),

Le chapitre II, expose la technique des stilliréactions: Matériel, réactifs, mode opératoire général, conseils aux débutants. Les auteurs ont pris soin de dresser un tableau des réactifs et solutions d'essais et une liste des réactifs spéciaux et de leur mode de préparation.

Les chapitres III et IV concernent les caractères analytiques des principaux cations et anions. Avant l'étude de chaque ion ont été rappelées les propriétés des éléments ou de leurs combinaisons susceptibles d'illustrer les subtilités de certaines réactions mises en jeu. Les réactions les plus sensibles sont généralement décrites après l'action des réactifs généraux en même temps que sont notés leurs sensibilités absolue et relative, le nom de leur auteur et la date de leur publication. Il sera ainsi facile à ceux qui seront intéressés par certaines réactions de se reporter soit au traité de Feigl, soit aux tables annuelles des périodiques de documentation.

Les chapitres V, VI et VII se rapportent à la détermination systématique des ions dans un mélange de sels et à la recherche des cations et anions dans une solution; le chapitre VIII à l'analyse des substances solides.

Enfin dans un addendum les auteurs ont tenu à exposer les notions fondamentales sur la représentation des combinaisons complexes, composés auxquels il est fait souvent appel dans les stilliréactions, soit pour dissimuler certains ions, soit au contraire pour les caractériser.

Dans leur avant-propos, les auteurs souhaitent que les étudiants réservent un bon accueil à leur livre. Il paraît certain que le même accueil leur sera fait par les chimistes avertis, car non seulement le but pédagogique a été atteint, mais encore cet ouvrage, véritable traité théorique et pratique d'analyse quantitative, sera consulté et étudié avec fruit dans tous les laboratoires d'analyse minérale où il rendra journellement de nombreux services. Il reste à féliciter l'éditeur qui, par la présentation typographique, a su en rendre la consultation particulièrement aisée.

G. C.

**La pratique de la microanalyse quantitative**, par A. FRIEDRICH. Traduction française par A. LACOURT, préfacée par CIMERMAN, 387 p. Dunod, édit., Paris, 1939.

Si la microanalyse a maintenant droit de cité, c'est qu'elle a permis à un groupe important de chimistes, en particulier à ceux qui se sont spécialisés dans l'étude des hormones, vitamines, ferments, etc..., de poursuivre leurs travaux avec une sécurité qu'ils n'auraient autrement jamais connue, étant fréquemment dans l'impossibilité de sacrifier et même d'obtenir la quantité de produit nécessaire à l'analyse sur le mode ancien. C'est d'ailleurs devant de telles situations que Emich, puis Pregl ont été amenés à les résoudre à plus petite échelle. Sans elle l'analyse biologique médicale n'existerait plus. Et hormis ces cas spéciaux, quand la microanalyse est bien conduite et sur des échantillons dont l'homogénéité peut être réalisée, elle apporte à tous les organiciens un gain de temps appréciable.

Mais pour conserver une précision nécessaire, le microanalyste doit s'astreindre à observer dans chaque mesure un ensemble de détails opératoires minutieusement fixés par les spécialistes qui ont bien voulu faire patiemment la chasse aux causes d'erreurs. Ceci admis, la démonstration est rapidement faite que la sécurité est conservée puisque l'habileté technique arrive à y jouer un rôle moins important que la discipline.

La traduction française du traité de Friedrich réalisée par M<sup>me</sup> A. Lacourt, agrégée de l'Université de Bruxelles, rendra donc les plus grands services aux analystes. Le mot traduction est d'ailleurs impropre, car l'édition française renferme de nombreux détails corrigés ou ajoutés à la publication allemande originale. Il n'est au surplus pas besoin de présenter aux microanalystes, ni l'auteur, ni sa traductrice, qui ne sont pas des débutants dans cette technique spéciale.

Après la présentation des divers modèles de microbalances et comme on doit s'y attendre, une grosse partie de l'ouvrage est consacrée au dosage pondéral du carbone-hydrogène, du soufre et des halogènes; de celui de l'azote par micro-Dumas ou micro-Kjeldahl. Nous notons cependant dans ce dernier chapitre l'omission de l'emploi du sélénium, si efficace pour accélérer la transformation de certaines molécules azotées. Nous retrouvons, d'après Pregl, le dosage des métaux dans leurs sels, la microélectrolyse, le dosage du carboxyle, des groupes méthoxyle ou éthoxyle, du groupe méthylimide; celui de l'acétyle d'après Friedrich ou divers auteurs, celui de l'hydrogène mobile, la description des méthodes cryoscopique ou osmotique de la microdétermination du poids moléculaire.

Enfin nous y trouvons une réunion importante de documents sur la microanalyse volumétrique, qu'il s'agisse d'appareillage, de solutions titrées ou de technique pure; sont ainsi traités, le microdosage du phosphore (Emden), du soufre par la benzidine (Friedrich), du brome, de l'iode (Leipert), du chlore (Zacherl). Tous sont les compléments importants de l'ouvrage de Pregl et qu'on ne trouverait souvent que disséminés en d'innombrables notes tech-

niques. Le développement de cette dernière partie en particulier n'est pas pour nous déplaire, car l'expérience semble montrer qu'une volumétrie bien conduite apporte une précision souvent égale au résultat pondéral, de même que certaines méthodes physiques permettent une sensibilité parfois supérieure aux deux autres. Le choix de l'instrument est fonction de chaque cas particulier à résoudre.

Ch. O. GUILLAUMIN.

**Manuel pratique de chimie minérale**, par E. H. RIESENFELD, ancien professeur à l'Université de Berlin. Traduit de l'allemand par F. FELDHEIM, ingénieur-chimiste I, C. S. et J. GUÉRON, Docteur ès-sciences, Chef de travaux (I.C.S.). Préface de M. GUICHARD, Professeur d'analyse et mesures chimiques à la Sorbonne, 443 p. avec 33 figures et tableaux. Edition revue et augmentée, Dunod édit., Paris, 1940.

Ce manuel, dû à un savant de réputation mondiale, s'adresse aux étudiants en chimie, particulièrement aux élèves de première année des instituts et des écoles d'ingénieurs, ainsi qu'aux chefs de travaux et assistants des Facultés, aux professeurs des classes supérieures de lycées, à ceux des Ecoles d'Arts et Métiers, etc. Pour les étudiants, il constitue un vade-mecum. Et il aidera les maîtres à mettre sur pied leur enseignement pratique.

Il embrasse le programme pratique habituel de chimie minérale : préparation et analyse qualitative. Il comporte en outre les développements généraux et les rappels théoriques nécessaires à la pleine intelligence des matières traitées.

En trente ans à peine, ce livre a eu treize éditions en Allemagne qui ont, cela va sans dire, tenu compte de l'évolution des méthodes et des tendances de la chimie minérale. L'édition française se trouve, en cela, bénéficier des modifications projetées pour la 14<sup>e</sup> édition allemande. Mais au cours de cette longue carrière, le trait permanent de l'ouvrage est resté la conception pédagogique que l'auteur expose dans une introduction spécialement écrite pour l'édition française. Elle consiste essentiellement à insister, dès l'abord, sur le caractère quantitatif de la science chimique : — à alterner les exercices (préparations, étude des caractères analytiques, analyses) pour éviter l'automatisme dans le travail pratique — et à ne pas ménager le commentaire des opérations. L'attention de l'étudiant est ainsi tenue en éveil et la curiosité de son intelligence satisfaite à tout moment. On peut de cette façon obtenir le rendement pédagogique maximum des exercices pratiques mis à leur place réelle : celle d'une répétition en action des enseignements de chimie minérale et de chimie générale.



## ERRATA

**Mémoire n° 94, 1910, t. 7, p. 894 : Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violets). 1<sup>er</sup> Mémoire : Influence de la cyclisation, par M<sup>lle</sup> Dinah BIQUARD.**

La première ligne de la page 897 est à *lire* après la page 895.

Page 896, ligne 13, *lire* : (voir tableau p. 900).'

Page 900, dans le tableau, pour les valeurs  $\nu_{C=O}$  en  $cm^{-1}$  *lire* : cycloheptanone...1698 ; cyclooctanone...1697.



**EMILE EDMOND BLAISE**  
(1872-1939)

NOTICE  
SUR LA VIE ET LES TRAVAUX  
DE  
**ÉMILE EDMOND BLAISE**  
(1872-1939)

Par M. Henry GAULT.

---

Emile Edmond BLAISE, professeur honoraire aux Facultés des Sciences de Nancy et de Paris, ancien professeur à l'Ecole de physique et de chimie de la Ville de Paris, directeur scientifique de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, était né le 23 février 1872 à Montreuil-sous-Bois où son père était pharmacien.

Bachelier ès lettres et ès sciences en 1891, il décida tout naturellement, à l'issue de ses études secondaires, de se tourner vers la carrière paternelle. En 1891, il s'inscrit à l'Ecole de Pharmacie de Paris où il suit, entre autres, les leçons de A. Béhal. Séduit par l'enseignement si brillant de ce Maître enthousiaste, il entre dans son laboratoire de l'hôpital Ricord après avoir soutenu avec succès, en 1892, les épreuves de l'Internat des hôpitaux. Il mène de front les études de pharmacie et, à la Faculté des Sciences de Paris, de mathématiques, de physique et de chimie. Licencié ès sciences physiques en 1893, il effectue ses premiers travaux de recherches en collaboration avec A. Béhal. Il devient ensuite l'élève de Friedel à la Sorbonne où il réunit en peu de temps les éléments nécessaires à sa thèse de doctorat ès sciences physiques qu'il soutient brillamment en 1899, un an après qu'il avait conquis le titre de pharmacien de 1<sup>re</sup> classe.

La même année, à 29 ans, E. BLAISE est nommé Maître de Conférence de chimie à la Faculté des Sciences de Lille et en 1902, il est appelé à recueillir, comme Chargé de cours à l'Université de Nancy, la succession de L. Bouveault, nommé lui-même à la Sorbonne. Professeur adjoint en 1908, puis titulaire d'une chaire d'Université, il devient, en 1909, professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Nancy. Il ne conserve, d'ailleurs, ce poste qu'une année et, en 1910, en effet, il est appelé à Paris, à la mort de L. Bouveault, comme Maître de conférences de Chimie organique. Lorsque A. Haller prend sa retraite, en 1921, E. BLAISE qui lui avait succédé, dès 1912, dans ses enseignements à l'Ecole de Physique et de Chimie de la Ville de Paris, est désigné par l'unanimité de ses collègues, pour occuper la chaire de Chimie organique. Pendant la guerre, il participe à de nombreuses

commissions, entre autres à celle des Expériences et Etudes chimiques. C'est à ce moment que remonte sa collaboration à la Société chimique des Usines du Rhône, collaboration qui devait devenir, de jour en jour, plus étroite et qui l'amena à exercer la direction scientifique de cette Société jusqu'à ce que la maladie insidieuse qui devait l'emporter ait eu raison de sa résistance physique, car sa résistance morale n'a jamais fléchi. En 1922, il avait dû, à la suite d'un accident pulmonaire, prendre un congé qui lui avait fait abandonner, pendant deux années consécutives, en même temps que son enseignement, la direction de son laboratoire de recherches. Il n'avait repris que partiellement ses fonctions universitaires et, en 1934, son état de santé l'avait amené à abandonner définitivement cette chaire de chimie organique à laquelle son nom restera attaché après ceux de Friedel et de Haller.

C'est en 1903, au retour de mon service militaire, que je devins, après mon camarade Marcilly, le préparateur de E. BLAISE à la Faculté des Sciences de Nancy. Je préparais son cours, ce qui n'exigeait pas un grand travail puisque les expériences étaient rares et je pouvais ainsi suivre cet enseignement si précis et si parfaitement ordonné dont tous ceux qui l'ont écouté ont gardé l'empreinte profonde. Je reçus bientôt de lui mon premier sujet de travail et grâce à ses conseils, par l'exemple de son travail silencieux, méthodique et continu, entraîné par son enthousiasme, enthousiasme dissimulé, certes, mais d'autant plus ardent peut-être qu'il était peu extériorisé, j'ai pu, en même temps que la demi-douzaine de jeunes chimistes, qui se pressaient, au vrai sens du mot, dans son laboratoire, venir rapidement au bout de ma thèse de doctorat.

Le nombre de ses élèves à Nancy augmentait d'année en année et je cite ici les noms de L. Marcilly, G. Guérin, A. Courtot, A. Luttringer, L. Houilion, P. Bagard, M. Maire, I. Herman, A. Koehler, E. Carrière, L. Picard, H. Wohlgemuth qui me succéda et le suivit à Paris. A la Sorbonne, sa réputation lui avait amené, en peu d'années, de nombreux collaborateurs, entre autres ; M<sup>lle</sup> M. Montagne, E. Cornillot, J. Miliotis, M. Herzog, J. Décombe, H. Cerf, P. Fréon, etc.

L'originalité des conceptions de BLAISE, la rigueur de son expérimentation, le souci et l'élégance qu'il apportait à l'accomplissement du plus modeste de ses travaux de laboratoire caractérisent à la fois l'homme et le savant. Son esprit était clair et méthodique. Passionné pour la recherche scientifique, il savait l'orienter vers des chemins sûrs et ne pas l'en écarter. Doué d'une mémoire prodigieuse et d'une érudition peu commune qu'il devait, en partie, à sa formation initiale, il ne s'attaquait à un ensemble de problèmes chimiques qu'après avoir pesé toutes les chances qu'il avait de les résoudre. Son sens critique freinait les imaginations trop audacieuses sans cependant les tarir. Il fut, au vrai sens du mot, un chef d'école et tous ceux qui collaborèrent avec lui s'honorèrent d'avoir été ses disciples et lui gardent une fidèle reconnaissance. Certes, il était peu communicatif et le silence régnait

dans son laboratoire, mais sa réserve était faite surtout de discrétion, peut-être de timidité, et non pas d'indifférence. Il s'absorbait volontiers dans ses pensées parce que ses pensées étaient constamment tournées vers son travail et je ne sache pas, en effet, qu'il s'en soit jamais libéré, sauf, lorsqu'il habitait Nancy, pour s'en aller, de rares dimanches, reprendre le contact avec sa famille et avec ses amis ou, presque chaque semaine, excursionner dans les Vosges ou bien encore assister aux concerts du Conservatoire, car il était attiré non seulement vers la Science, mais aussi vers la Nature et vers l'Art.

E. BLAISE avait été l'objet, au cours de sa carrière féconde, d'un grand nombre de distinctions honorifiques que lui avaient justement valu le nombre et la qualité de ses travaux scientifiques.

Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris en 1893 (prix Buignet) et en 1895 (prix Maillet), des Hôpitaux de Paris en 1896 (médaille d'or), de la Société Chimique de France (prix Leblanc) en 1900, il avait reçu, en 1907, une portion du prix Jecker et en 1917, la totalité de ce prix.

Il avait été élu Président de la Société Chimique de France en 1921.

Nommé Chevalier de la Légion d'Honneur au titre militaire en 1920, il avait été ensuite promu Officier, au titre civil.

Il était membre de la Commission des substances explosives depuis 1919 et de la Commission des poudres de guerre depuis 1920.

E. BLAISE est décédé à Paris le 13 mai 1939. Le 16 mai, à Saint-Thomas d'Aquin, ses amis, ses collègues et ses élèves vinrent, nombreux, lui rendre un dernier hommage.

Sous le porche de l'église, le Doyen Ch. Maurain, au nom de la Faculté des Sciences de Paris, le Doyen M. Tiffeneau, au nom de la Société chimique de France et de ses amis personnels, M. Buisson, président du Conseil d'Administration de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, rappelèrent successivement, en termes émus, la vie simple et magnifiquement remplie de leur collègue.

Je tiens à reproduire ici la péroraison du discours éloquent prononcé par M. Tiffeneau :

• Maintenant que j'ai parlé de la carrière et de l'œuvre d'Edmond  
• BLAISE, qu'il me soit permis de dire quelques mots de l'homme  
• et de son caractère. Tel je l'ai entrevu en 1892, alors qu'il prési-  
• dait avec une autorité ferme et qui déjà en imposait, la Section  
• de pharmacie de l'Association Générale des Etudiants, tel il est  
• resté toute sa vie : homme de devoir et de grand caractère et  
• surtout homme d'action, au jugement toujours sûr, à la décision  
• prompte et sachant montrer dans l'exécution une rare énergie ».  
• Sous des dehors parfois sceptiques et quelquefois même  
• déconcertants, mais n'excluant point un esprit constructif et  
• même un certain altruisme, il cachait un tempérament vibrant,  
• une foi ardente qu'il savait communiquer à ses amis ou à ses  
• élèves.

• Dans cette vie si absorbée où malgré l'affection d'une sœur

« aînée, dont les enfants le chérissaient, BLAISE restait isolé. Il lui  
 « aurait manqué les plus douces joies du cœur ainsi que le charme  
 « et la paix du foyer s'il n'avait trouvé, dans la femme d'un de  
 « ses camarades d'internat, mort prématurément, une agréable  
 « compagne, dont le fils, après la mort de sa mère, entoura son  
 « beau-père des soins les plus constants et les plus affectueux.

« Mon cher Edmond BLAISE, mon grand aîné et mon dévoué  
 « camarade d'internat, la Société Chimique de France, en déléguant  
 « l'un de ses Vice-Présidents qui compte parmi tes plus anciens  
 « et fidèles amis, a tenu à ce que ce soit l'un de ceux qui ont tou-  
 « jours été près de ton cœur qui, en ce jour, t'adresse en son nom  
 « un touchant et suprême adieu. Que ton dernier sommeil soit  
 « bercé par cette douce pensée que ton souvenir vivra dans la  
 « mémoire des chimistes et que la Science à laquelle tu as consacré  
 « toute ton existence restera éternellement l'idéal que poursuivront,  
 « au sein de notre Société Chimique, aussi bien qu'au dehors, tous  
 « ceux qui, brûlant comme toi de la flamme la plus ardente, s'ef-  
 « forceront à ton exemple, d'en cultiver les divers domaines et qui  
 « auront, comme toi, la foi la plus entière en ses destinées ».

### Titres de E.-E. BLAISE,

#### *Grades Universitaires.*

- 1889. — Bachelier ès lettres. (Rhétorique.)
- 1890. — Bachelier ès lettres. (Philosophie.)
- 1891. — Bachelier ès sciences.
- 1893. — Licencié ès sciences physiques.
- 1898. — Pharmacien de 1<sup>re</sup> classe.
- 1899. — Docteur ès sciences physiques.

#### *Fonctions dans l'Enseignement.*

- 1899. — Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lille.
- 1901. — Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Nancy.
- 1908. — Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Nancy.
- 1908. — Professeur (Chaire d'Université) à la Faculté de Nancy.
- 1909. — Professeur titulaire (Chaire d'Etat) à la Faculté de Nancy.
- 1910. — Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.
- 1912. — Professeur à l'Ecole de Physique et de Chimie.
- 1920. — Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Paris.
- 1924. — Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

#### *Distinctions Honorifiques.*

- 1893. — Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris. (2<sup>e</sup> prix Bnignet).
- 1895. — Lauréat de l'Ecole de Pharmacie de Paris. (Prix Laillet.)
- 1896. — Lauréat des Hôpitaux de Paris. (Médaille d'or.)

1900. — Lauréat de la Société Chimique de France. (Prix Leblanc.)  
1907. — Lauréat de l'Académie des Sciences. (Portion du prix Jecker.)  
1917. — Lauréat de l'Académie des Sciences. (Prix Jecker.)  
1909. — Professeur honoraire de la Faculté des Sciences de Nancy.  
1902. — Officier d'Académie.  
1907. — Officier de l'Instruction Publique.  
1920. — Chevalier de la Légion d'honneur (au titre militaire).  
Officier de la Légion d'honneur.

### *Fonctions diverses.*

Interne en pharmacie des Hôpitaux de Paris (1892-1897).  
Membre de la Commission des substances explosives (1919).  
Membre de la Commission des poudres de guerre (1920).  
Membre du Conseil de la Société chimique de France.  
Vice-Président de la Société chimique de France.  
Président de la Société chimique de France.

L'œuvre scientifique de E. BLAISE le classe parmi les Maîtres de la Chimie organique moderne. Les méthodes classiques de synthèse qu'il a instituées, ses études sur le mécanisme des réactions chimiques transmettront justement son nom aux générations de chimistes qui trouveront de précieux exemples dans ses travaux et aussi dans sa vie même de savant.

Ses travaux, travaux de Chimie organique, se classent presque exclusivement dans le domaine des séries acycliques et alicycliques.

Ses premières recherches ont trait au *camphre* dont il a vérifié la constitution en étudiant et en reproduisant synthétiquement quelques-uns de ses produits de dégradation.

Attiré ensuite, comme tant d'autres chimistes, par l'extraordinaire activité des *composés organomagnésiens mixtes* de Grignard, il apporte une contribution intéressante à l'étude du mécanisme de leur formation. Il s'efforce, en particulier, de préciser le rôle additif de l'éther dans la réaction qui leur donne naissance et de déterminer la constitution des dérivés oxonium correspondants.

L'utilisation même des dérivés organométalliques du magnésium au cours de divers travaux de synthèse, amènent E. BLAISE à se convaincre que leur extrême activité chimique constitue par elle-même un obstacle à la généralisation de leur emploi. Il recherche dès lors d'autres dérivés organométalliques qui, en présence de composés à fonctions complexes, puissent n'atteindre qu'une des fonctions en respectant les autres. Il trouve dans les *dérivés organozinciques mixtes* dont il donne une méthode de préparation simple, des réactifs dont l'action spécifique sur les divers groupements fonctionnels lui permettra d'atteindre le but qu'il s'était fixé. Ses travaux dans cette voie sont particulièrement féconds et le conduisent à de multiples synthèses dont il élargit d'ailleurs simultanément le champ en étendant ses recherches aux réactions de condensation en présence du *zinc* lui-même.

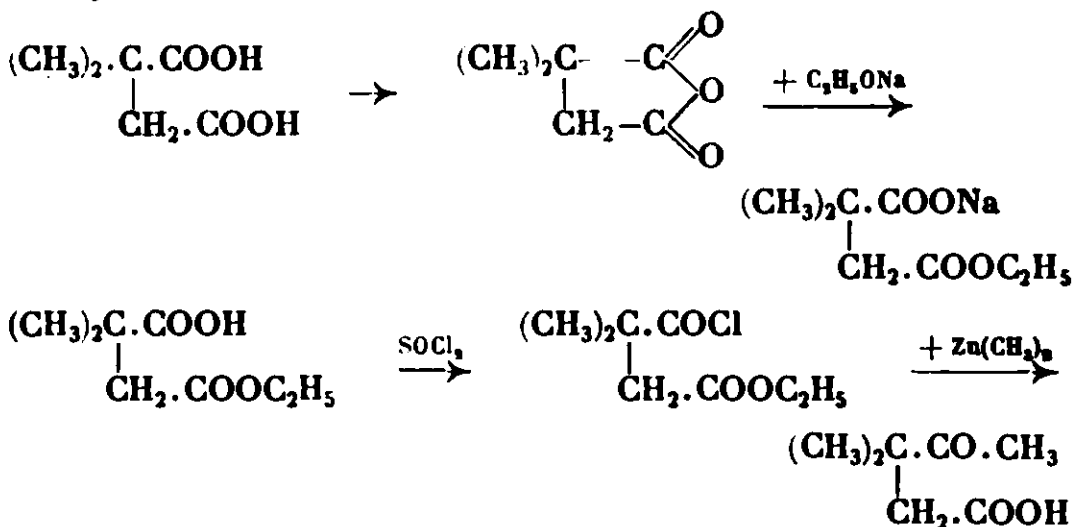
Un chapitre prépondérant de l'œuvre scientifique de E. BLAISE est relatif à l'étude de toute une série de *composés à fonctions oxygénées simples ou complexes*, aldéhydes, cétones et dicétones, cétones-alcools, acides-alcools, acides-aldéhydes, acides-cétones et dicétones ainsi que des *réactions de cyclisation* auxquelles certains d'entre eux donnent lieu.

Enfin, il consacre une part importante de ses recherches à des composés non saturés, cétones et acides éthylénique en particulier, qui lui permettent de mettre en évidence un grand nombre de *phénomènes de transposition moléculaire* dont il a fait une étude méthodique et très complète.

### I. Recherches dans le groupe du camphre.

Parmi les produits de dégradation du *camphre* ou de ses dérivés, l'analyse chimique avait permis de déceler l'*acide β.β-diméthyl-lévulique*, le *γ.γ-diméthylhexanonoïque* et l'*acide α.α-diméthylglutarique*. E. BLAISE s'est attaché à vérifier leur constitution réelle en en effectuant la synthèse.

Pour les deux premiers, il a appliqué la méthode classique de création de la fonction cétone par action du zinc-méthyle sur les chlorures-esters de l'acide diméthylsuccinique et, respectivement, de l'acide diméthylglutarique dissymétriques, obtenus eux-mêmes à partir des monoesters correspondants par action du chlorure de thionyle :



E. BLAISE note à ce sujet que l'action de l'éthylate de sodium sur les anhydrides des acides diméthylsuccinique et diméthylglutarique dissymétriques conduit bien aux monoesters dans lesquels la fonction acide la moins électronégative, c'est-à-dire, celle qui est au voisinage du carbone le plus substitué est salifiée, tandis que l'autre fonction acide, la fonction acide fort, est seule estérifiée.

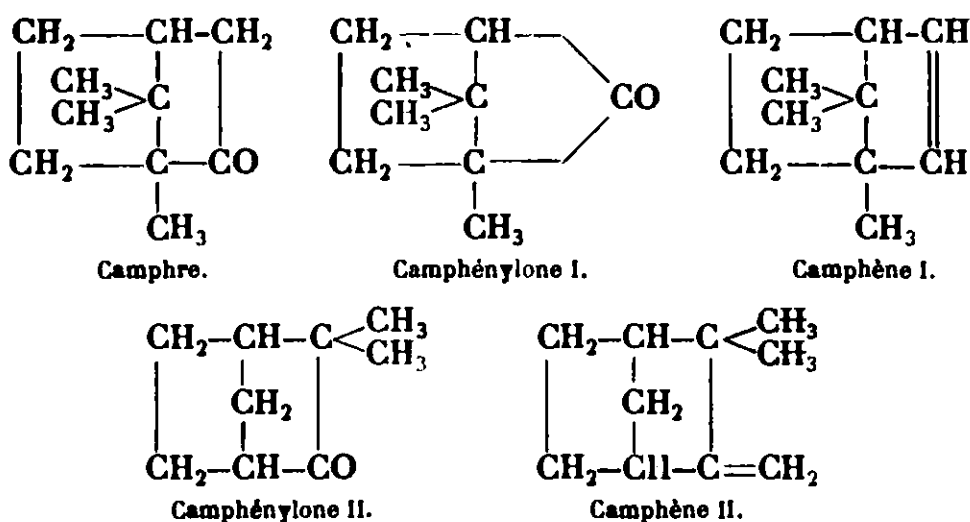
Pour l'acide α.α-diméthylglutarique, après divers échecs, E. BLAISE en réalise la synthèse à partir de l'acide α.α-diméthylglutaconique obtenu lui-même par diméthylation de l'ester glutaconique en présence d'éthylate de sodium. Cet acide dont la cons-



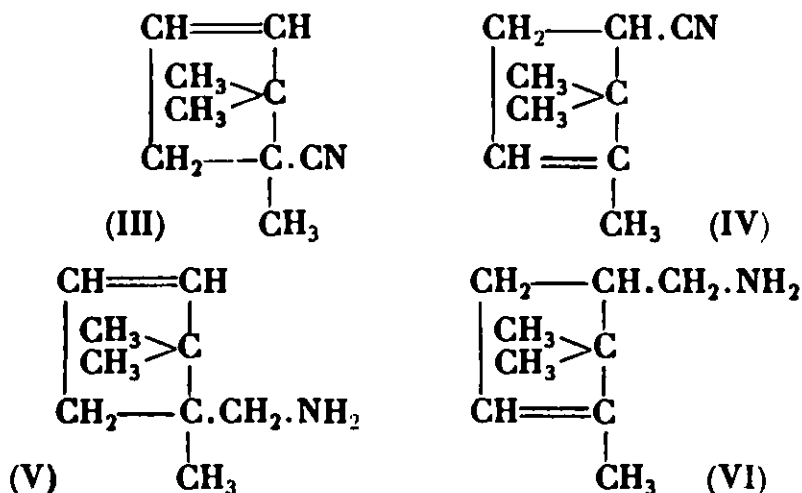
titution est établie par le fait que son oxydation permanganique fournit de l'acide diméthylmalonique et de l'acide oxalique, fixe l'acide iodhydrique et, par hydrogénation, à l'aide de zinc en milieu acide, du dérivé iodé formé, conduit à l'acide  $\alpha$ ,  $\alpha$ -diméthylglutarique.

Ces trois acides se sont montrés identiques à ceux qui prennent naissance par dégradation du camphre et de ses dérivés et, de ce fait, le problème de constitution que s'était posé E. BLAISE, se trouvait résolu.

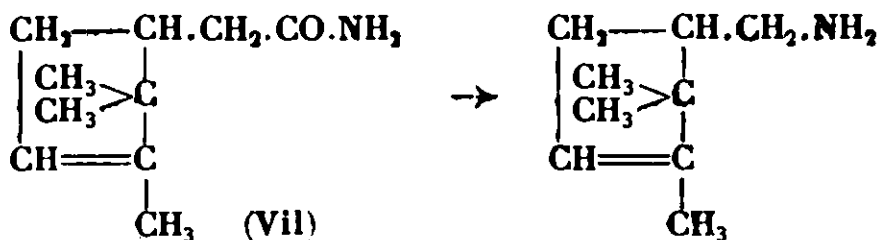
2. En collaboration avec G. Blanc, E. BLAISE s'est attaché, d'autre part, à fixer la structure du *camphène* pour lequel deux formules (I et II) étaient possibles en admettant que le camphène correspond — ou non — au camphre :



Le point de départ de cette étude est précisément la camphénylone (I ou II) dont l'oxime se déshydrate avec formation des deux nitriles camphocéniques (III et IV) lesquels, par hydrogénation, conduisent aux deux amines correspondantes (V et VI).

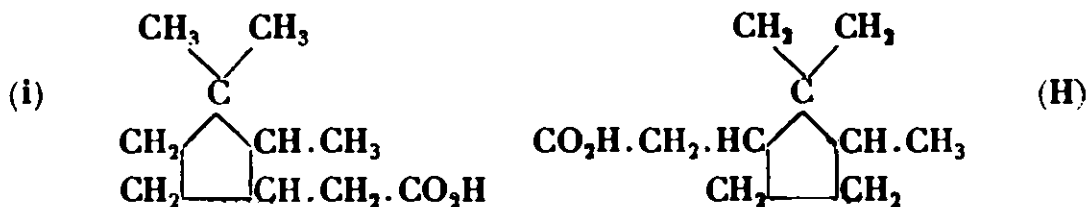


L'amine VI devrait pouvoir être obtenue par action de l'hypobromite de sodium sur l'amide campholénique VII. Or cette amine est nettement différente des deux amines V et VI.



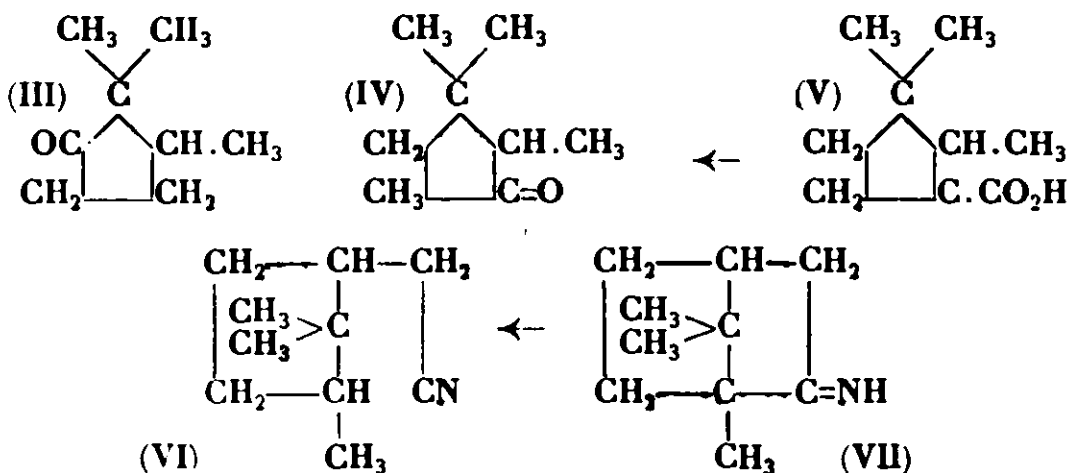
Il en résulte que la camphénylone doit répondre non pas à la formule de constitution I mais bien à la formule II, qui découle de celle attribuée par Wagner au camphène. E. Blaise et G. Blanc concluent donc que la formule de Wagner est la seule qui puisse être retenue pour le camphène.

3. Toujours en collaboration avec G. Blanc, E. BLAISE est parvenu à établir la constitution de l'acide dihydrocampholénique que l'on pouvait considérer comme appartenant à la série  $\alpha$ -campholénique (I) ou à la série  $\beta$ -campholénique (II).



Or l'oxydation de l'acide dihydrocampholénique conduit à la triméthylcyclopentanone (III) que sa structure rattache à la série  $\alpha$ , et non pas à la triméthylcyclopentanone (IV) obtenue à partir de l'acide campholytique (V) et dont la constitution est rigoureusement établie.

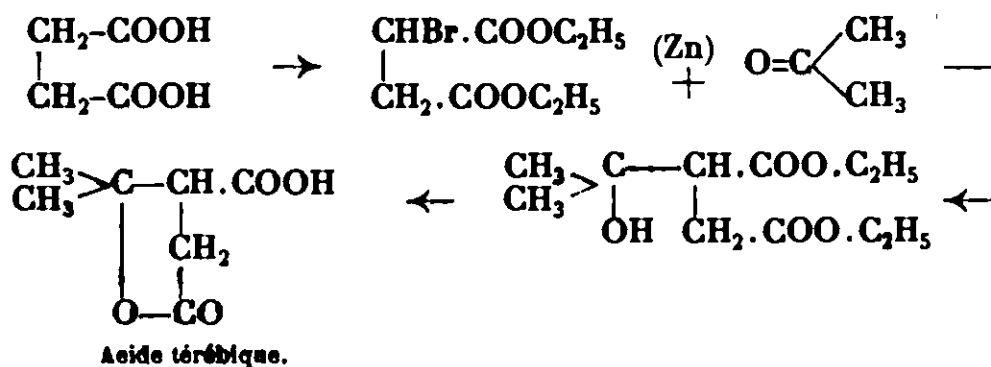
E. BLAISE et G. Blanc concluent donc que l'acide dihydrocampholénique appartient à la série  $\alpha$  et répond à la formule de constitution I. Son nitrile (VI) se forme à partir de la camphorimine (VII) sans transposition moléculaire.



4. Dans le même domaine, il faut encore citer les travaux de E. BLAISE en collaboration avec A. Behal sur l'acide nitrocampholénique et aussi ses recherches sur la composition de l'essence de

camomille romaine qui lui permirent d'y reconnaître la présence de l'alcool isobutylique et, d'autre part, de l'acide angélique à l'exclusion de l'acide tiglique.

Enfin, au cours de cette dernière étude, E. BLAISE a pu réaliser la synthèse de l'acide térébique à partir de l'acétone et de l'acide succioïque par l'intermédiaire de son dérivé monobromé :



## II. Etude des composés oxonium.

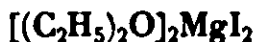
Les travaux de E. BLAISE sur la constitution des *éthérohalogénures d'alcoylmagnésium* tiennent une place importante parmi tous ceux du même ordre qu'enregistre la littérature chimique.

Il commence par mettre en évidence le rôle additif que joue l'éther, grâce à la basicité de l'atome d'oxygène, dans la formation des composés de Grignard. Le produit obtenu en traitant l'iodure d'éthyle par le magnésium en présence d'éther, répond à la constitution suivante :



Il s'agit bien d'une véritable combinaison chimique dont la stabilité est remarquable puisque, pour éliminer l'éther, il faut la chauffer à 130°.

L'iodure de magnésium se comporte d'ailleurs, de la même manière et donne avec l'éther la combinaison d'addition :



qui ne perd sa molécule d'éther qu'à 190°. De même aussi, il se forme respectivement avec le formai diéthylique ou l'acétate d'éthyle et le magnésium, les composés d'addition suivants :

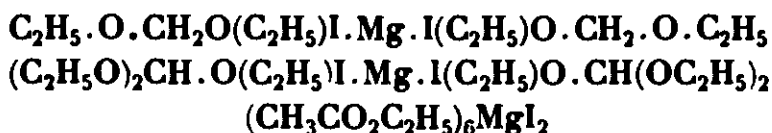


S'appuyant d'autre part, sur la réaction du chlorure de benzoyle avec l'éthéroiodure de magnésium qui donne naissance à de l'iodure de magnésium et du benzoate d'éthyle, E. BLAISE adopte pour la constitution du complexe éthéromagnésien, la formule de Bayer (I) et non celle de Grignard (II).



On connaît le développement qu'a pris, depuis les travaux de E. Blaise, cette controverse scientifique.

E. BLAISE étudie, d'autre part le déplacement de l'éther en fonction des dimensions de la chaîne alcoylique, dans la combinaison étherée de l'iodure de magnésium d'abord. par d'autres oxydes d'alcoyles, puis par le formiate d'éthyle, l'acétate d'éthyle et l'ester orthoformique en indiquant les formules de constitution correspondantes :



Il tire de son expérimentation des déductions importantes sur la variation de la basicité de l'atome d'oxygène avec la nature des radicaux alcooliques ou aryliques qui y sont fixés : l'atome d'oxygène est d'autant plus basique que les alcoyles sont plus lourds ; si l'un des alcoyles est remplacé par un aryle, la basicité de l'atome d'oxygène diminue.

Il montre enfin que le magnésium n'est pas le seul métal qui puisse donner des combinaisons organoéthérées : l'iodure de zinc lui-même fournit avec l'oxyde d'éthyle un éthéroiodure cristallisé et avec les éthers-oxydes dissymétriques, des dérivés iodozinciques. Les uns et les autres réagissent avec le chlorure de benzoyle comme l'éthéroiodure d'éthyl magnésium, le radical le moins lourd, dans le cas des éthers-oxydes dissymétriques, passant à l'état d'iodure correspondant.

## ETUDE ET RECHERCHE DE MÉTHODES DE SYNTHÈSE

L'introduction des dérivés organo-magnésiens mixtes de Grignard dans la synthèse organique remonte à 1905 et il n'est pas un laboratoire de recherches qui, dès cette époque, n'ait été attiré par l'extraordinaire fécondité de cette méthode de synthèse.

J'ai, dans le chapitre précédent, rappelé l'importante contribution de E. BLAISE à cette étude pour ce qui a trait à la constitution même de ces dérivés mixtes. Je résume dans ce qui suit ceux de ses travaux qui portent sur l'élargissement du domaine leur activité.

### III. Emploi des dérivés organométalliques mixtes du magnésium en synthèse.

#### FIXATION SUR D'AUTRES LIAISONS QUE CELLES DU GROUPE CARBONYLE $> \text{C}=\text{O}$

##### 1. Fixation sur les liaisons carbone-azote.

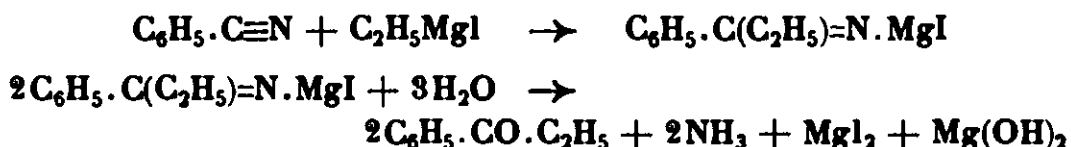
La plupart des réactions des dérivés organomagnésiens se ramenaient, au moment où elles s'introduisirent dans la synthèse orga-

nique, à la fixation initiale d'une molécule de ces dérivés sur la double liaison d'un groupe carbonyle CO. E. BLAISE a pensé que l'extrême additivité de ces dérivés devait s'exercer vis-à-vis non seulement de la double liaison carbone-oxygène, mais aussi d'autres liaisons multiples et plus généralement de toute liaison peu stable entre carbone et éléments divers.

Ses vues se sont trouvées vérifiées dans un grand nombre de cas et, en particulier pour la liaison carbone-azote du groupe  $C \equiv N$  des *nitriles*, du groupe  $CONH_2$  des *amides* et du groupe  $N = CO$  des esters *isocyaniques*.

#### *Fixation sur les nitriles.*

Les organomagnésiens mixtes réagissent sur les nitriles par fixation d'une seule molécule sur la triple liaison. Les produits d'addition formés, parfois solides et bien cristallisés, s'hydrolysent facilement sous l'action des acides minéraux étendus en fournissant des cétones.

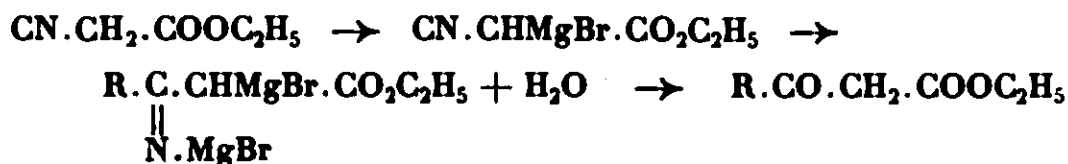


Cette réaction présente un grand caractère de généralité et s'applique aux nitriles cycliques et, en particulier aromatiques, aussi bien qu'aux nitriles acycliques. Toutefois, dans le cas des nitriles nucléaires substitués dans le noyau, le rendement en cétones mixtes est fonction de la nature et de la position du radical substituant par rapport au groupe CN.

Parmi les nitriles acycliques, le cyanogène et l'ester *cyanacétique* présentent évidemment un intérêt tout particulier.

E. BLAISE a montré que le cyanogène conduit, par action des dérivés organomagnésiens mixtes à des cétones symétriques à condition que la réaction s'effectue en présence d'un excès d'organomagnésien.

L'ester cyanacétique fixe une première molécule de dérivé organométallique avec formation du dérivé halogénomagnésien correspondant de l'ester, puis une deuxième molécule du dérivé organométallique réagit sur la fonction nitrile en respectant la fonction ester. Le composé obtenu, hydrolysé par les acides minéraux étendus, conduit aux *esters acétylacétiques* correspondants :



C'est là une méthode fort utile pour la préparation des esters acétylacétiques à l'état pur.

Le passage de la fonction nitrile à la fonction cétone par action des dérivés organomagnésiens mixtes présente un grand caractère de généralité et elle a pu, ainsi, être mise à profit par de très nombreux auteurs pour l'obtention de cétones appartenant aux séries les plus diverses. Je citerai, en particulier les travaux suivants :

M. Sommelet : préparation de *cétones-éthoxylées*.

M. Gauthier et M. Moureu : préparation de *cétones-alcools* avec formation intermédiaire de *cétimines*.

*Fixation sur les amides des diacides- $\delta$ -dicétones.*

Le but initial de ce travail était la recherche d'un procédé de préparation des  $\delta$ -dicétones dont l'obtention se heurte à une difficulté presque insurmontable due à la facilité avec laquelle ces composés se cyclisent, par déshydratation interne, en cyclohexénones.

E. BLAISE a tout d'abord cherché à les préparer en appliquant sa méthode générale de formation des cétones, c'est-à-dire par fixation des dérivés organomagnésiens mixtes sur les nitriles. Mais, en fait, l'action de ces dérivés sur le dinitrile glutarique, ne conduit qu'à des traces de  $\delta$ -dicétones. En substituant au dinitrile, le *bis*-diéthylamide glutarique il a pu, au contraire isoler 25 à 80 0/0 de la  $\delta$ -dicétone correspondante, cette réaction se doublant, d'ailleurs, d'une réaction anormale donnant lieu à un abondant dégagement gazeux.

Le *dipropionylpropane* (F. 58°; Eb<sub>19</sub>: 124-125°) et le *dibutyrylpropane* (F. 55°; Eb<sub>25</sub>: 150°) possèdent les propriétés générales des cétones et fournissent, par exemple, facilement les semicarbazones correspondantes. Elles sont cependant très peu stables et se cyclisent avec une extrême facilité en cyclohexénones sous l'action des alcalis dilués, dès la température ordinaire, ou de l'acide chlorhydrique 50 0/0 à la température du bain-marie.

L'ammoniac lui-même donne lieu à cette même cyclisation et non pas à une cyclisation pyridique comme dans le cas des composés  $\delta$ -dicétoniques renfermant des groupes électronégatifs qui favorisent l'énolisation. Toutefois, la cyclisation pyridinique peut être réalisée sous l'influence d'un excès de chlorhydrate d'hydroxylamine (Voir p. 322).

La réaction anormale que je viens de signaler a fait l'objet d'une étude systématique de E. BLAISE dont voici les résultats les plus importants.

Le résidu de la distillation du dipropionylpropane fournit, par rectification, une fraction Eb<sub>14</sub>: 155-160° constituée par un mélange de deux composés cétoniques azotés qui peuvent être séparés par leurs semicarbazones.

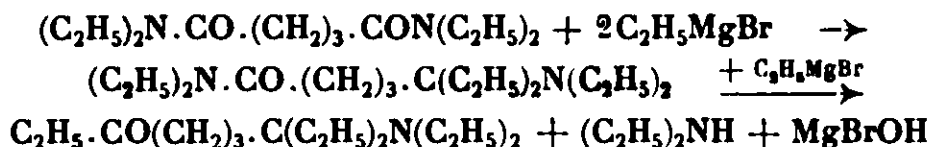
Le premier de ces deux composés (Eb<sub>14</sub>: 163°) est le *diéthylamide* de l'*acide  $\gamma$ -propionylbutyrique* (F. 49-50°) dont la constitution est établie par l'hydrolyse bromhydrique qui le dédouble en diéthylamine et méthyldihydroresorcine résultant de la cyclisation de l'acide  $\gamma$ -propionylbutyrique intermédiairement formé (voir p. 289).

Le second de ces composés (Eb<sub>17</sub>: 161°) dont la formule est

$C_{15}H_{31}NO$  renferme un atome d'azote *aminique* et non plus amidique et nn oxygène cétonique. C'est une base tertiaire répondant à la constitution suivante :



Sa formation qui correspond à une transformation, dans le tétréthylldamide glutarique, d'une fonction amide en fonction amine, sous l'action du dérivé organomagnésien, peut être expliquée par le mécanisme suivant :

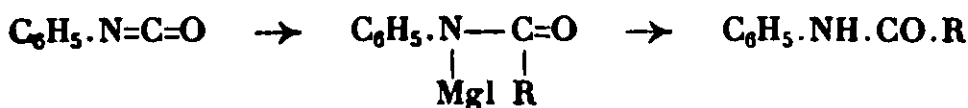


C'est une base faible dont la fonction amine peut être caractérisée par les réactions habituelles, entre autres par la formation du picrate correspondant (F. 106-107°).

### *Fixation sur les esters isocyaniques.*

La remarque initiale de E. BLAISE sur l'additivité des dérivés organomagnésiens mixtes aux liaisons carbone-azote et en particulier aux nitriles, qui en constituent le premier exemple, s'étend aussi à la double liaison azote-carbone des *esters isocyaniques*.

C'est ainsi que l'isocyanate de phényle fixe facilement les dérivés organomagnésiens, les produits d'addition obtenus conduisant aux *anilides* correspondants, par hydrolyse sous l'action des acides minéraux étendus.

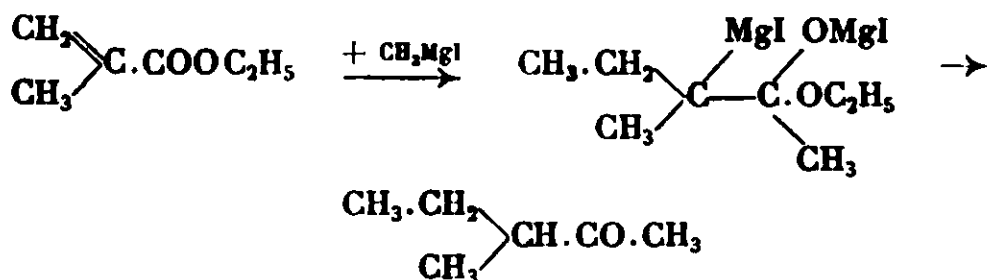


Les rendements obtenus sont quantitatifs. D'autre part, la réaction, appliquée aux *esters isosulfocyaniques*, engendre des *thioamides*.

### *2. Fixation sur la double liaison éthylénique.*

Si tous les essais de fixation sur la double liaison des *hydrocarbures éthyléniques* sont restés négatifs, E. BLAISE a reconnu qu'au contraire, la fixation est effective sur les composés éthyléniques renfermant un groupe électronégatif à l'un des atomes de carbone de la double liaison.

L'iodure de magnésium-méthyle, par exemple, se fixe sur la double liaison de l'*ester méthacrylique*, mais dans ce cas, la fonction ester réagit simultanément avec une deuxième molécule du dérivé organomagnésien et il se forme, après décomposition par l'eau, une cétone saturée.



L'ester diméthylacrylique donne lieu, bien que beaucoup plus difficilement, à une réaction analogue.

D'autre part, les dimensions moléculaires du radical alcoolique contenu dans le dérivé organomagnésien interviennent sur l'énergie de la réaction et l'iodure de magnésium-éthyle déjà, ne donne lieu à aucune réaction d'addition.

### 3. Action sur les composés à chaîne hétérocyclique peu stable.

Par extension des réactions de fixation précédentes, E. BLAISE a été amené à penser que les dérivés organomagnésiens mixtes pouvaient réagir avec les composés à chaîne hétérocyclique peu stable, par fixation consécutive à l'ouverture du cycle.

Ses vues, dans ce cas encore, se sont trouvées vérifiées et il a pu ainsi obtenir de l'alcool butylique en faisant réagir le bromure de magnésium-éthyle sur l'oxyde d'éthylène :



Cette réaction permet de passer d'un alcool donné R.OH à son homologue supérieur R.CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH. Elle a été ultérieurement étudiée par V. Grignard qui, a montré que pour obtenir de bons rendements, il était utile d'éliminer l'éther par distillation, ce qui permet d'élever la température.

### 4. Fixation sur la double liaison carbone-oxygène.

Parallèlement à ces importants travaux relatifs à des dérivés organomagnésiens mixtes sur les liaisons multiples entre carbone et azote, E. BLAISE a étudié leur fixation sur la double liaison carbone-oxygène d'un certain nombre de composés carbonylés et, en particulier, d'esters, soit éthyléniques, par exemple *ester β-éthoxycrotonique* soit à fonction complexe, par exemple *ester semiorthoxalique*.

#### FIXATION SUR L'ESTER-ÉTHOXYCROTONIQUE ET SUR L'ESTER SEMIORTHOXALIQUE

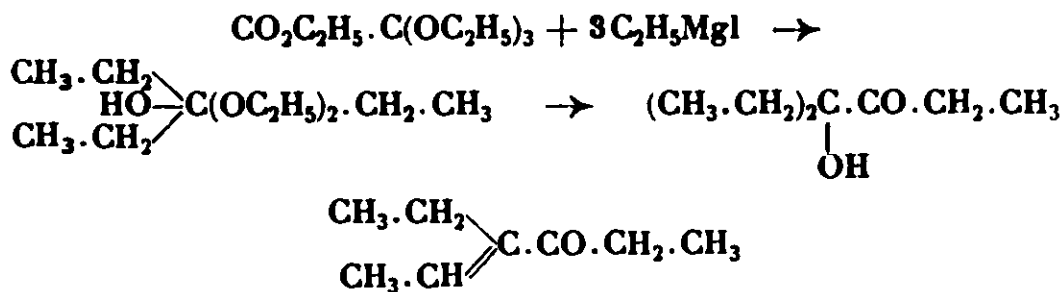
Les dérivés organomagnésiens mixtes réagissent sur ces deux esters en conduisant, dans les deux cas, à des cétones éthyléniques,



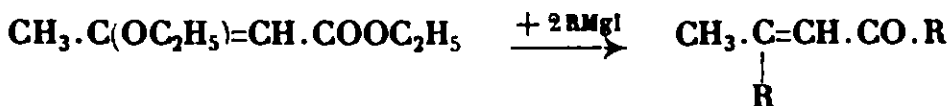
les rendements n'étant cependant satisfaisants que dans le premier cas.

Voici le mécanisme de ces deux réactions.

1. L'ester sémiorthoxalique (1 mol.) traité par un dérivé organomagnésien (3 mol.) donne une cétone-alcool qui, par deshydratation fournit une *cétone-éthylénique* :



2. La fonction ester de l'ester  $\beta$ -éthoxycrotonique est transformée normalement en fonction cétone par action d'une première molécule du dérivé organomagnésien qui réagit, par une deuxième molécule, sur le groupe éthoxylé en le substituant par le groupe alcoyle lié au magnésium.



Il se forme, comme dans le cas précédent, une *cétone éthylénique*, mais avec un rendement très faible, de sorte que cette réaction ne saurait être utilisée comme un véritable mode de préparation.

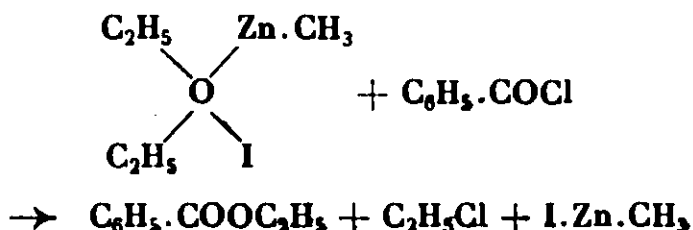
#### IV. Dérivés organométalliques mixtes du zinc leur emploi dans la synthèse organique.

Ce chapitre constitue le plus important de l'œuvre scientifique de E. BLAISE. L'ensemble des réactions auxquelles donnent lieu les *dérivés organozinciques mixtes* représente, en effet, une méthode synthétique dont les applications, peut-être moins étendues que celles des dérivés de Grignard, s'est cependant révélée féconde. S'il est vrai que les dérivés organométalliques mixtes du zinc ont une activité chimique inférieure à celle du magnésium, c'est précisément cette caractéristique qui, dans un grand nombre de cas, rend leur utilisation plus particulièrement avantageuse. L'un des inconvénients des dérivés organomagnésiens est, en effet, leur extraordinaire activité qui constitue, parfois, un obstacle à leur emploi en synthèse, et dans les cas, entre autres, où il serait nécessaire de ne les faire entrer en réaction qu'avec l'un seulement des groupements fonctionnels des composés complexes à l'exclusion des autres.

Cette différence d'activité entre les dérivés organométalliques du magnésium et du zinc relève du caractère spécifique des deux métaux. Elle se retrouve aussi bien dans les dérivés organomé-

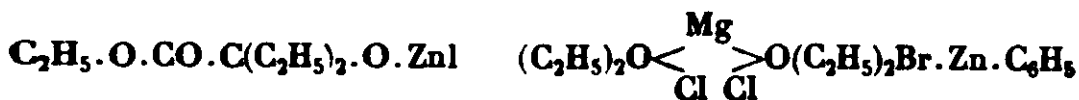
taliquess vrais que dans les dérivés organo-métalliques mixtes. Mais les premiers sont d'une mise en œuvre difficile en raison de leur inflammabilité et pratiquement, pour le zinc, leur nombre se réduit à deux : le zinc-diméthyle  $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$  et le zinc-diéthyle  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Ils ne constituent donc que des agents de synthèse exceptionnels et E. BLAISE a été ainsi amené à rechercher, et il est parvenu à établir, une méthode pratique d'obtention et aussi d'utilisation des dérivés organozinciques mixtes basés sur leur préparation et leur emploi directs à l'état de *solutions*.

Michaël s'était, à la vérité, déjà proposé ce même problème. En faisant réagir les iodures alcooliques sur le couple  $\text{Zn}/\text{Cu}$  et en traitant la solution étherée obtenue par le chlorure de benzoyle, il avait conclu à la formation normale d'une cétone. Or, E. BLAISE a montré que le chlorure d'acide réagit, en réalité, sur la molécule d'oxyde d'éthyle contenue dans la combinaison d'addition instable qu'elle donne avec le dérivé organozincique. Il ne se forme que des traces de cétone, c'est-à-dire que le dérivé organozincique se retrouve inaltéré à la fin de la réaction et ne joue qu'un rôle catalytique :



L'oxyde d'éthyle étant ainsi impropre à la formation des dérivés organozinciques mixtes à l'état dissous, E. BLAISE a recherché d'autres milieux plus favorables et l'ester acétique, parmi ceux qu'il a successivement examinés, lui a donné les meilleurs résultats. L'emploi de l'acétate d'éthyle est d'autant plus intéressant que de très petites quantités suffisent à amorcer et à entretenir la réaction en présence d'un solvant inerte, p. ex. du toluène. On peut ainsi préparer, avec une très grande facilité, des solutions toluéniques des dérivés organozinciques qui peuvent être mises en réaction avec les composés les plus divers. La méthode présente au grand caractère de généralité en ce sens qu'elle est applicable à tous les iodures *alcooliques* primaires et secondaires. Pour ce qui a trait aux dérivés organozinciques *arylés* mixtes, on peut les préparer par double décomposition entre le dérivé magnésien correspondant et le chlorure de zinc en distillant continuellement l'éther au bain-marie.

La composition chimique des dérivés organozinciques mixtes préparés par cette méthode a été vérifiée analytiquement par E. BLAISE, non pas sur ces dérivés eux-mêmes, inaccessibles à l'analyse, mais sur les dérivés d'addition qu'ils sont susceptibles de fournir. C'est ainsi que l'iodure de zinc-éthyle avec l'oxalate d'éthyle d'une part, l'éthérobromure de magnésium-phényle avec le chlorure de zinc d'autre part, donnent des produits d'addition répondant, respectivement, à la composition suivante :



L'activité des dérivés organozinciques mixtes est du même ordre que celle des dérivés vrais, c'est-à-dire des zinc-dialcoyles : elle est donc sensiblement moindre que celle des dérivés mixtes correspondants du magnésium. Il suit de là que l'emploi de ces dérivés ne présente pas d'intérêt pour l'obtention des hydrocarbures, des alcools et des acides. Au contraire, ils ont l'avantage, sur les dérivés organomagnésiens, de permettre l'introduction de la fonction cétone dans les molécules à fonction complexe, c'est-à-dire, qu'ils permettent la préparation de cétones saturées et éthyléniques, de cétoles, de céto- et dicéto-acides, etc. J'énumère successivement dans ce qui suit les réactions principales des dérivés organozinciques mixtes qui ont permis à E. BLAISE de préparer des séries de composés cétoniques complexes jusqu'alors inaccessibles ou difficilement accessibles.

#### ACTION DES DÉRIVÉS ORGANOZINCQUES MIXTES SUR LES CHLORURES D'ACIDES.

La réaction principale peut, d'une manière générale, être représentée par le schéma suivant :



Elle est donc génératrice de la *fonction cétone* et, par application d'une technique spéciale, de la *fonction aldéhyde*.

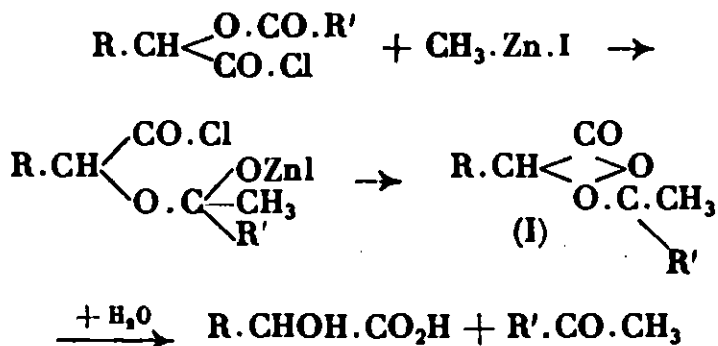
Cependant, dans certains cas, p. ex. avec les chlorures des diacides, la réaction est plus complexe. C'est ainsi qu'avec le chlorure d'éthoxalyle (voir plus loin), la fonction chlorure d'acide passe à l'état de fonction alcool tertiaire. Il en est de même d'autres chlorures d'acides possédant sur l'atome de carbone en  $\alpha$  un groupement fonctionnel électronégatif tel que le chlore. Le chlorure de succinyle (voir page 294) réagit sous sa forme dissymétrique et conduit à des lactones. Certains chlorures d'acides enfin ne peuvent être isolés ou, comme le chlorure de formyle qui conduirait à des aldéhydes, ne sont pas susceptibles d'existence. E. BLAISE a résolu ces difficultés diverses en introduisant la technique suivante qui donne les meilleurs résultats.

#### *Cyclo-acétals mixtes.*

Lorsque l'on fait agir un dérivé organozincique mixte sur le chlorure d'un acide  $\alpha$ -acidoxylé, la réaction porte non pas sur la fonction chlorure d'acide mais sur la fonction ester.

Il se forme ainsi des composés cycliques auxquels E. BLAISE a donné le nom de *cycloacétals mixtes* (I) parce qu'on peut les considérer comme des esters-éthers cycliques d'une fonction hydrate de

cétone. En fait, il apparaît que ce nom ne traduit qu'incomplètement la constitution de ces composés puisqu'il ne fait apparaître que l'existence de leur fonction acétal, c'est-à-dire de leur fonction éther-oxyde :

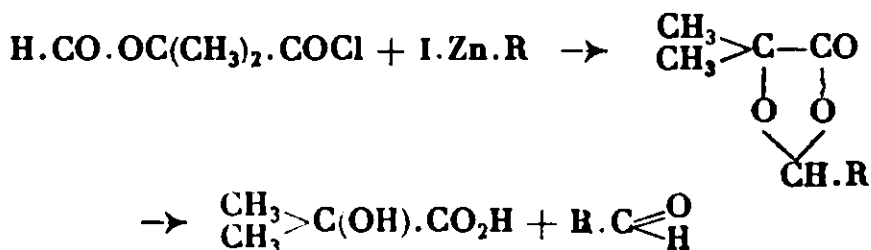


Les cycloacétals se dédoublent par hydrolyse en mettant en liberté à côté de l' $\alpha$ -hydroxyacide correspondant au chlorure d'acide acidoxylé, la cétone mixte qui, théoriquement, devrait se former par action du chlorure d'acide  $\text{R.CO.Cl}$  sur l'iodure organozincique. Si donc la réaction d'un chlorure d'acide  $\text{R.CO.Cl}$  est anormale, on éthérifiera à l'aide de ce chlorure, un hydroxyacide courant, p. ex. l'acide  $\alpha$ -hydroxyisobutyrique : l'acide acidoxylé ainsi obtenu sera transformé en chlorure d'acide qui, par action du dérivé organozincique, donnera naissance au cycloacétal mixte correspondant. L'hydrolyse de ce cycloacétal conduira au composé cétonique cherché.

### *Création de la fonction aldéhyde.*

Si dans la réaction générale (I) (page 285), on substitue l'hydrogène au radical R, le terme final est un aldéhyde.

Mais le chlorure de formyle,  $\text{H.CO.Cl}$ , n'est pas susceptible d'existence et la méthode ne peut être applicable que si l'on recourt à la technique indirecte, basée sur la formation intermédiaire des cycloacétals mixtes que je viens de décrire dans le paragraphe précédent. On prépare donc l'ester formique d'un  $\alpha$ -hydroxyacide, p. ex. de l'acide  $\alpha$ -hydroxybutyrique, que l'on transforme en chlorure-ester par action de  $\text{SOCl}_2$ . Ce chlorure, traité par un dérivé organozincique, donne le cycloacétal correspondant dont le dédoublement hydrolytique, par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique à 60/0, conduit à l'aldéhyde cherché :



Les rendements obtenus sont très bons et cette méthode permet ainsi d'obtenir des aldéhydes par fixation du groupe CHO sur un radical carboné quelconque.

*Création des fonctions cétone,  
éther-oxyde, alcool tertiaire et lactone.*

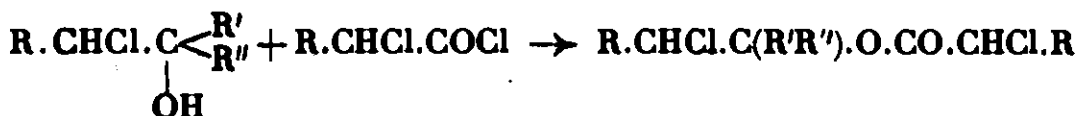
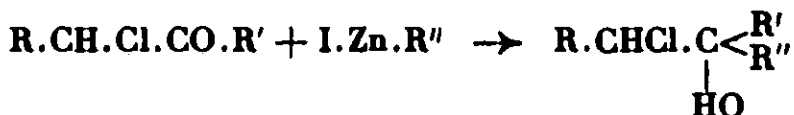
E. BLAISE a appliqué la méthode de synthèse organozincique à l'obtention des composés oxygénés les plus divers et, en particulier, de cétones à fonction complexe. Je résume dans ce qui suit les plus importants de ses travaux.

*Condensation des dérivés organozinciques avec  
les chlorures d'acides  $\alpha$ -chlorés.*

La réaction ne s'arrête pas à la formation de la cétone chlorée correspondante :



Bile conduit à l'ester de l'alcool tertiaire chloré résultant de l'action normale de l'organozincique sur la fonction cétone :



Il est cependant possible, en condensant les dérivés organozinciques avec les chlorures d'acides  $\alpha$ -chlorés, d'obtenir les cétones chlorées en passant par l'intermédiaire des cycloacétals.

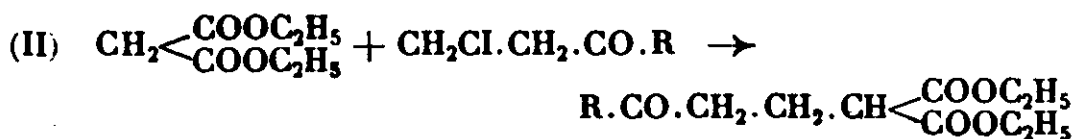
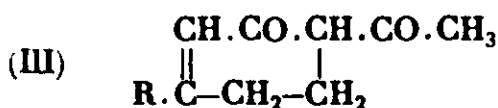
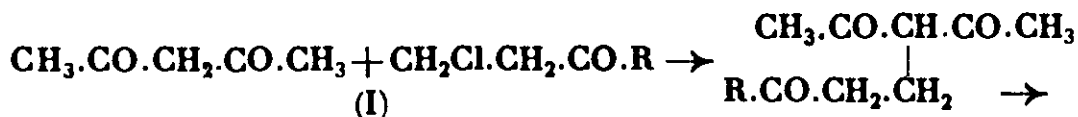
E. BLAISE a appliqué cette technique à l'obtention des cétones chlorées  $CH_2.Cl.CO.R'$ ,  $R.CHCl.CO.R'$ ,  $CHCl_2.CO.R'$ ,  $CCl_3.CO.R'$  en faisant réagir respectivement les chlorures d'acides  $CH_2Cl.COCl$ ,  $R.CHCl.COCl$ ,  $CHCl_2.COCl$ ,  $CCl_3.COCl$  sur un acide-alcool tel que l'acide  $\alpha$ -hydroxyisobutyrique, puis en transformant les acides acidoxylés obtenus en chlorures d'acides qui, traités par le dérivé organozincique, conduisent aux cycloacétals mixtes correspondants et finalement aux cétones chlorées correspondantes.

Au total, cette méthode permet donc de préparer des cétones chlorées de constitution parfaitement déterminée qui ne sont obtenues que très difficilement à l'état pur par action directe du chlore sur les cétones correspondantes, ce procédé conduisant généralement, en effet, à des mélanges complexes.

E. BLAISE a pu ainsi assigner leurs caractéristiques physiques exactes aux deux trichloracétone :  $CCl_3.CO.CH_3$  (I) et  $CHCl_2.CO.CH_2Cl$  (II). La première de ces deux cétones, obtenue synthétiquement par action de l'iodure de zinc-méthyle sur le chlorure d'acide

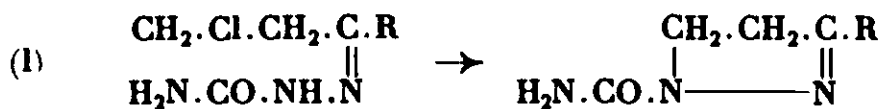


*cyclohexénone- $\Delta_2$ -ones-1* (III) et des *acides  $\gamma$ -acidylbutyriques* (IV) dont les esters se cyclisent aisément en *dihydrorésorcines* substituées (page 318) :



Enfin les amines réagissent avec une extrême facilité sur les cétones  $\beta$ -chloréthylées en substituant le chlore par les radicaux aminés correspondants :

C'est ainsi que les arylamines engendrent des *Py-4 alcoylquinoléines* tandis que la semicarbazide, l'hydrazine, la phénylhydrazine et l'hydroxylamine, tout en donnant les dérivés aminés normaux, conduisent respectivement, par cyclisation consécutive, aux *carbamylpyrazolines* (I) et, respectivement, aux *pyrazolines* (II) (page 325), aux *phénylpyrazolines* (III) et aux *isoxazolines* (IV) correspondantes :



*Condensation des dérivés organozinciques avec  
les chlorures d'acides  $\gamma$ -chlorés.*

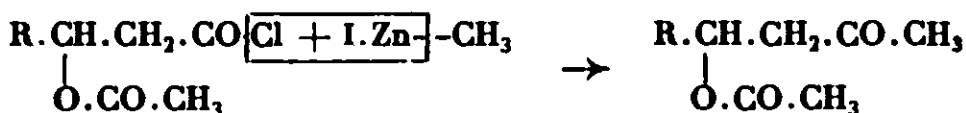
Les dérivés organozinciques réagissent aussi normalement avec les chlorures d'acides  $\gamma$ -chlorés en donnant naissance à des *cétones  $\gamma$ -halogénées*. Cette condensation qui forme un véritable mode de préparation de ces chlorocétones a été étudiée et développée par H. Wohlgemuth.

*Condensation des dérivés organozinciques avec  
les chlorures des acides α-acétoxylés*

Cette condensation engendre les cycloacétals mixtes (v. page 285) et elle présente un grand caractère de généralité puisqu'elle s'étend aux chlorures des acides o-phénols : l'acide salicylique p. ex., sous sa forme acétoxylée, se condense avec l'iodure de zinc-méthyle en donnant naissance au cycloacétal mixte correspondant.

*Condensation des dérivés organozinciques avec  
les chlorures des acides β-acétoxylés.*

Contrairement aux chlorures des acides α-acétoxylés, les chlorures des acides β-acétoxylés que l'on obtient aisément à partir des acéthydroxyacides correspondants, réagissent normalement avec les dérivés organozinciques mixtes en conduisant aux *esters acétiques des β-hydroxycétones* correspondantes :



Si ces esters acétiques se forment, dans tous les cas, avec de bons rendements, leur hydrolyse donne lieu à des réactions différentes suivant que l'atome de carbone en α par rapport à la fonction cétone supporte, ou non, un atome d'hydrogène libre.

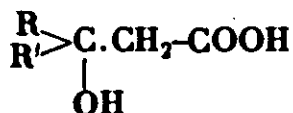
Dans le premier cas, l'hydrolyse s'accompagne d'une déshydratation qui engendre des *cétones α.β-éthyléniques* :



C'est là une méthode de préparation de ces composés qui présente un grand intérêt malgré qu'elle n'ait pas un caractère de généralité absolue : elle est inapplicable, en effet, à l'obtention des cétones du type :



le point de départ étant, dans ce cas, un acide alcool β à fonction alcool tertiaire :

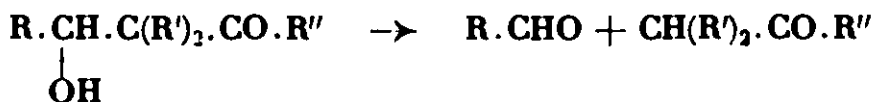


dont il est impossible de préparer l'ester acétique.

Dans le deuxième cas, c'est-à-dire, lorsque les deux atomes d'hydrogène de l'atome de carbone voisin de la fonction cétone sont



substitués par des radicaux acycliques, la *cétone-alcool*  $\beta$ , c'est-à-dire le cétol, peut être directement isolée si l'hydrolyse est faite à froid. A chaud, au contraire, il se produit un dédoublement inattendu du cétol en aldéhyde et cétone saturée :

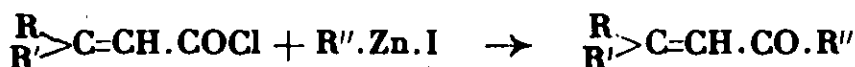


Cette scission se produit déjà à la température ordinaire sous l'influence des alcalis lorsque les deux radicaux substituants de l'atome de carbone  $\alpha$  sont tous deux aromatiques.

Enfin la réaction de dédoublement est totale, dès la température ordinaire et quel que soit l'agent d'hydrolyse employé, alcalis ou acides, lorsque le radical R est lui-même aromatique.

*Condensation des dérivés organozinciques avec  
les chlorures d'acides éthyléniques.*

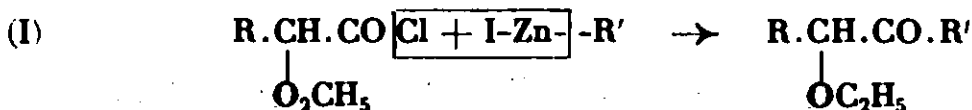
Les dérivés organozinciques réagissent normalement avec les chlorures des acides  $\alpha$ ,  $\beta$ -éthyléniques dont l'atome de carbone en  $\alpha$  par rapport à la fonction cétone ne supporte pas d'atomes d'hydrogène libre : il se forme, dans ce cas, les *cétones éthyléniques*  $\alpha$ ,  $\beta$  correspondantes :



Cette méthode peut ainsi se substituer utilement à celle qui vient d'être décrite au paragraphe précédent et qui est inapplicable, en effet, à ce cas particulier.

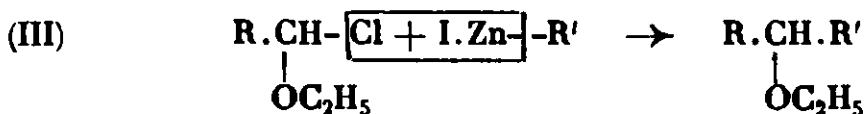
*Condensation des dérivés organozinciques avec  
les chlorures des acides  $\alpha$ -éthoxylés.*

La réaction normale (I) s'établit conformément au schéma suivant :



mais, d'une façon générale, il tend à se produire une suite d'autres réactions parallèles : le dérivé organozincique agissant comme catalyseur, dédouble plus ou moins complètement le chlorure d'acide en oxyde de carbone et éther-oxyde chloré (II) qui réagit lui-même avec le dérivé organozincique en conduisant (III) à un *éther-oxyde dissymétrique* :



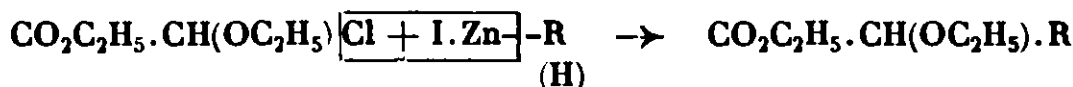
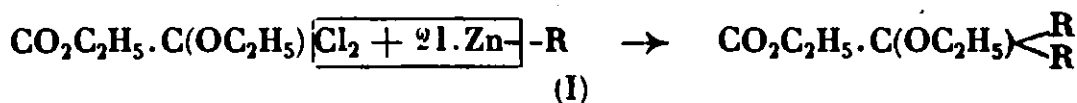


E. BLAISE a déterminé les conditions expérimentales qui favorisent la réaction normale (I) ou le groupe des réactions (II) et (III). « Il se forme d'autant plus d'éther-oxyde et d'autant moins de composé cétonique que la température est plus élevée. En outre, dans les mêmes conditions opératoires, le rendement en éther-oxyde tend à croître à mesure que le radical du dérivé organozincique devient plus lourd. C'est ainsi qu'avec l'iodure de zine-heptyle, il est impossible d'isoler une quantité appréciable de composé cétonique. Si, cependant, le radical organométallique est un aryle, la cétone  $\alpha$ -alcoylée est seule isolable. »

D'autre part, la variation du radical fixé à l'oxygène dans le chlorure, modifie très notablement les résultats. Lorsque le poids de ce radical augmente, le rendement en cétone-éther-oxyde s'élève et cette dernière prend seule naissance si le radical est un aryle.

Enfin, le degré de substitution de l'atome de carbone en  $\alpha$  par rapport au groupement chlorure d'acide, exerce aussi une influence manifeste sur la marche de la réaction. S'il est monosubstitué par un alcoyle, on obtient un excellent rendement en éther et il ne se forme plus de composé cétonique. Si, d'ailleurs, ce même atome de carbone est disubstitué, l'acide correspondant n'est plus transformable en chlorure d'acide, l'agent de chloruration, p. ex. le chlorure de thionyle, provoquant la destruction de la fonction en acide avec dégagement d'oxyde de carbone (voir plus loin).

E. BLAISE a complété cette étude en élaborant une méthode de préparation des acides  $\alpha$ -éthoxylés basée sur la condensation des dérivés organozinciques avec l'ester dichloroglycolique (I), obtenu aisément par action du pentachlorure de phosphore sur l'ester oxalique, ou bien avec l'ester chloréthoxyacétique (II), produit de transposition spontanée du chlorure d'acide diéthoxyacétique :



Malheureusement les esters acides éthoxydialcoylacétiques qui se forment par la réaction (I) sont peu stables et ne peuvent être transformés en chlorures d'acides correspondants par action du chlorure de thionyle (voir ci-dessus).

Quant aux acides éthoxy-monoalcoylacétiques qui prennent naissance par la réaction (II), leur préparation soulève de sérieuses difficultés en raison même du mode d'obtention de l'ester chloréthoxyacétique.

*Condensation des dérivés organozinciques avec les chlorures des diacides.*

Les dérivés organozinciques mixtes se condensent avec les chlorures des diacides, c'est-à-dire dichlorures d'acides et chlorures esters, par des réactions directes ou indirectes selon le nombre des atomes de carbone qui séparent les deux fonctions acides, en engendrant diverses séries de composés à fonction oxygénée, hydroxyacides sous forme de lactones, cétoacides et dicétones dont E. BLAISE a fait une étude méthodique et détaillée.

1. DICHLORURES DES DIACIDES.

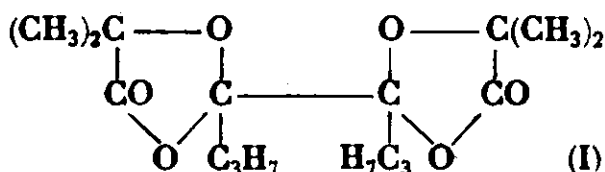
*Chlorure d'oxalyle.*

E. BLAISE a appliqué à l'obtention d'une  $\alpha$ -dicétone et d'une  $\alpha$ -cétoaldéhyde sa méthode indirecte aux cycloacétals, en prenant comme point de départ le chlorure d'oxalyle.

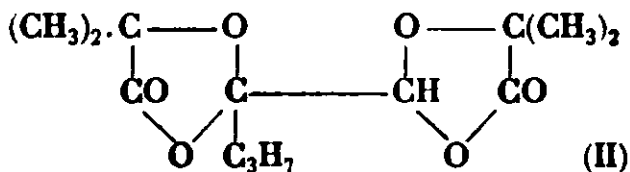
Le chlorure d'oxalyle est condensé par double estérification avec un acide-alcool  $\alpha$  par exemple, l'acide  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrique.

Le diester oxalique ainsi obtenu est transformé par action du chlorure de thionyle en dichlorure d'acide qui, condensé avec un dérivé organozincique mixte, par exemple l'iodure de zinc-propyle, donne naissance au cycloacétal correspondant.

Or, à côté du bis-cycloacétal mixte du *dibutyryle* (I), résultant de l'action normale de deux molécules d'iodure de zinc-propyle sur le dichlorure d'acide.



la réaction donne simultanément naissance au bis-cycloacétal mixte du *propylglyoxal* (II)



dont la formation est due à l'action hydrogénante du dérivé organozincique. L'un des carbonyles oxalique d'une molécule de dichlorure d'acide est, en effet, hydrogéné en fonction alcool secondaire qui réagit directement avec la fonction chlorure d'acide voisine.

Le mélange des deux cycloacétals est inséparable. Toutefois, l'alcoololyse laisse inaltéré le cycloacétal (I) tandis qu'elle dédouble le cycloacétal (II) en ester  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrique et acétal dimé-

thylique du propylglyoxal. Cet acétal, hydrolysé par l'acide sulfurique donne finalement naissance au propylglyoxal.

Le propylglyoxal est un liquide jaune vert,  $Eb_{16}$  :  $36^{\circ}$ , émettant des vapeurs vertes. Il est doué d'une odeur pénétrante et piquante.

Ses solutions aqueuses concentrées sont jaunes ; ses solutions diluées sont, au contraire, incolores, tandis que leurs extraits étherés sont eux-mêmes jaune-vert. On est conduit à penser qu'en solution aqueuse diluée, le propylglyoxal est, en réalité, à l'état d'hydrate incolore.

Le propylglyoxal, chauffé en tube scellé, se polymérise et se transforme en un liquide visqueux.

Il s'oxyde rapidement à l'air et possède, d'autre part, les propriétés des aldéhydes : c'est ainsi qu'il réduit le nitrate d'argent ammoniacal.

L'hydrolyse du cycloacétal (I) conduit au dibutyryle ( $Eb_{14}$  :  $61^{\circ},5$ ) qui possède les propriétés générales des  $\alpha$ -dicétones et, entre autres, fournit une dioxime (F.  $181-182^{\circ}$ ) et une disemicarbazone (F.  $> 250^{\circ}$ ).

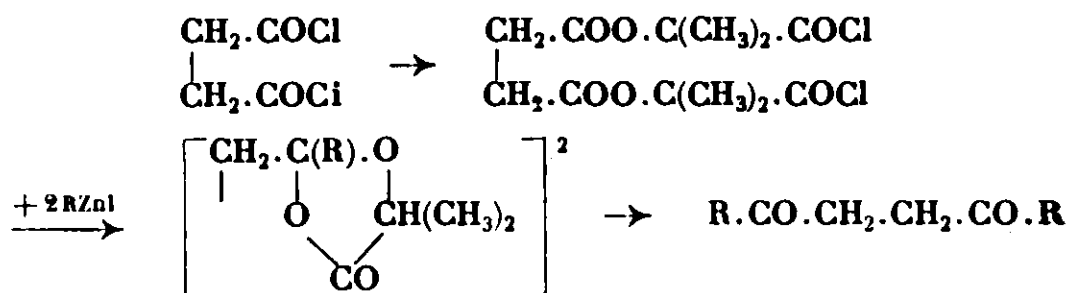
#### *Dichlorures des acides des séries succinique et glutarique.*

Les premiers, et en particulier le chlorure de succinyle réagissant sous leur forme dissymétrique, conduisent à des dialcoyl- $\gamma$ -lactones :



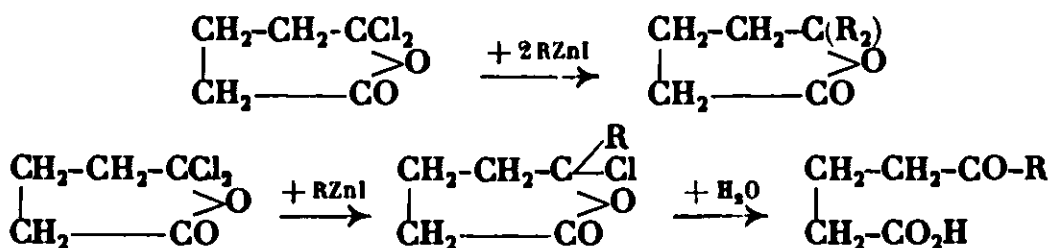
C'est là la réaction directe, mais les chlorures de la série succinique peuvent aussi être utilisés comme points de départ pour l'obtention des  $\gamma$ -dicétones par application de la méthode aux cycloacétals mixtes.

C'est ainsi que le chlorure de succinyle peut, après transformation, sous sa forme symétrique, en ester succinyl-bishydroxyisobutyrique par condensation avec l'acide  $\alpha$ -hydroxybutyrique, donner facilement naissance au bicycloacétal mixte qui, par alcoololyse suivant la méthode de A. Haller, conduit finalement aux  $\gamma$ -dicétones correspondantes :



Les propriétés chimiques de ces  $\gamma$ -dicétones et, en particulier, les réactions de cyclisation qu'elles donnent avec l'hydroxylamine et les hydrazines seront étudiées plus loin (pages 321).

Avec les dichlorures de la série glutarique qui réagissent eux aussi sous leur forme dissymétrique, par exemple avec le *chlorure de glutaryle*, il se forme simultanément une *dialcoyl-δ-lactone* et un *acide δ-cétonique*, un seul atome de chlore, dans ce dernier cas, prenant part à la réaction :



*Dichlorures des diacides homologues supérieurs.*

Les dichlorures des diacides de formule générale  $\text{COCl} \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COCl}$  où  $n$  est compris entre 4 et 6, se condensent aisément avec les dérivés organozinciques avec formation de  $\epsilon$ ,  $\delta$  et  $\eta$ -*dicétones*.

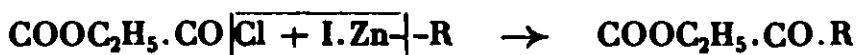


L'intérêt de ces dicétones réside surtout dans les réactions de cyclisation auxquelles elles donnent lieu et qui seront décrites ultérieurement (page 322).

## 2. CHLORURES-ESTERS DES DIACIDES.

### a) Chlorure d'éthoxalyle.

La réaction normale du chlorure d'éthoxalyle avec les dérivés organozinciques mixtes engendrerait directement des acides  $\alpha$ -cétoniques :



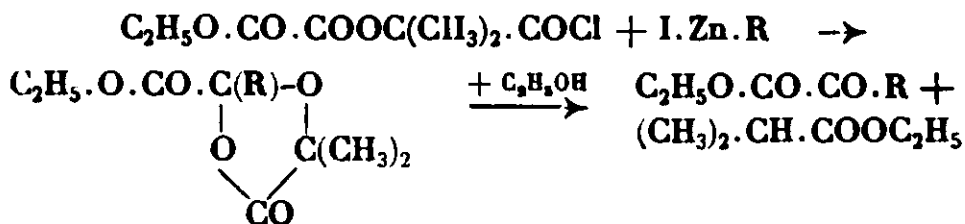
En fait, elle est plus complexe et deux molécules de dérivé organozincique entrant en réaction, elle conduit à des *alcools tertiaires éthoxylés*.



Il est cependant possible d'obvier à cette difficulté en recourant à la méthode indirecte par les cycloacétals mixtes (p. 285). On prépare l'acide éthoxalyl-hydroxy-isobutyrique en faisant réagir le chlorure d'éthoxalyle sur l'acide  $\alpha$ -hydroxy-isobutyrique puis, par action du chlorure de thionyle, le chlorure d'acide correspondant ( $\text{R}^1$  90 0/0).



Il suffit alors de condenser ce chlorure avec un dérivé organozincique pour obtenir le cycloacétal mixte ( $R^1$  92 0/0) :



Dans l'impossibilité d'effectuer le dédoublement de ce cycloacétal par les alcalis caustiques qui déterminent, en effet, une polymérisation plus ou moins profonde de l'acide cétonique, terme final de l'hydrolyse, il est nécessaire de recourir aux acides minéraux. On chauffe le cycloacétal au B.-M. avec de l'alcool renfermant 5 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux dissous. Il se forme de l'ester hydroxyisobutyrique et l'ester de l'acide cétonique correspondant, facilement séparables par distillation fractionnée.

L'acide cétonique lui-même peut finalement être obtenu, avec d'excellents rendements, par hydrolyse de son ester, non pas avec les alcalis caustiques, mais par action d'une solution d'acide oxalique à 5 0/0 à l'ébullition.

L'ensemble de ces réactions constitue une méthode générale de préparation des  $\alpha$ -cétoacides.

Il est à noter que l'alcoololyse du cycloacétal donne toujours naissance à une petite quantité de l'acétal correspondant à l'acide  $\alpha$ -cétonique, acétal que l'on peut d'ailleurs obtenir directement par action de l'ester orthoformique sur l' $\alpha$ -cétoacide.

#### b) Chlorures-esters des diacides homologues supérieurs.

Les monoesters des acides succinique et glutarique se préparent aisément par action de l'éthylate de sodium sur les anhydrides correspondants. Les monoesters des diacides homologues supérieurs peuvent être obtenus soit par estérification partielle des diacides, soit par hydrolyse partielle des diesters. Ils sont solides et peuvent être purifiés par recristallisation dans le mélange éther-éther de pétrole. A partir du diacide 1,5, ils sont distillables sans décomposition sous pression réduite (15 mm.).

Ces esters-acides sont très facilement transformés, par action du chlorure de thionyle, en chlorures d'acides qui se condensent avec les dérivés organozinciques suivant la réaction générale :



Il se forme ainsi avec des rendements variant de 80 à 95 0/0 des acides  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$  ou  $\eta$ -cétoniques.

#### Actions anormales des dérivés organozinciques mixtes.

1. La fonction chlorure d'acide, peut, comme on l'a vu page 285, se transformer sous l'action des dérivés organozinciques en fonction

tion alcool tertiaire et non plus en fonction cétone. Cette réaction est assez rare et peut, de ce fait, être considérée comme anormale.

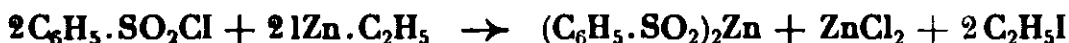
Il en est de même aussi, parfois, de la fonction ester (p. 295) qui peut entrer en réaction avec les dérivés organozinciques avec production d'alcools tertiaires.

E. BLAISE a tiré de ces faits expérimentaux la règle suivante :

Une fonction chlorure d'acide ou une fonction ester est transformable en fonction alcool tertiaire, par action des dérivés organozinciques, lorsqu'au voisinage immédiat de cette fonction, l'atome de carbone contigu à cette fonction supporte un atome d'un élément, ou un groupement, électronégatif.

2. Certains chlorures d'acides sont décomposés par les dérivés organozinciques en éthers-oxydes chlorés et oxyde de carbone (p. 291).

3. Les dérivés organozinciques exercent parfois une action réductrice et c'est la réaction principale que l'on enregistre lorsqu'on les fait réagir sur des chlorures d'acides sulfoniques, par exemple sur le chlorure d'acide benzène-sulfonique :



Il ne se forme qu'une très petite quantité de sulfone et la majeure partie du chlorure se retrouve, en fin de réaction, à l'état de benzène-sulfinate de zinc.

## V. Condensations en présence de zinc,

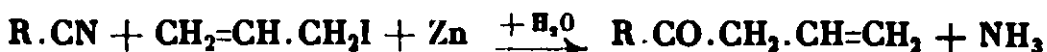
Quelle que soit la facilité avec laquelle se préparent les dérivés organozinciques mixtes on milieu toluénique, en présence d'une petite quantité d'ester acétique, leur emploi peut être encore facilité dans certains cas et, plus spécialement, lorsqu'il s'agit de les faire entrer en réaction avec des composés oxygénés particulièrement actifs, tels que les aldéhydes, les cétones et les nitriles.

On peut alors, en effet, se contenter de faire réagir non pas le dérivé organozincique, mais bien ses composants c'est-à-dire l'halogénure alcoolique et le zinc. A la vérité, cette technique avait été déjà décrite par Reformatsky qui avait étendu aux esters des acides  $\alpha$ -halogénés les réactions effectuées jusqu'alors avec les halogénures d'alcoyles. E. BLAISE est parvenu à faciliter et à accélérer notablement ces condensations en substituant aux esters chlorés et au zinc en grenaille, les esters bromés et le zinc en mince plaquette et en opérant, d'autre part, au sein d'un solvant inerte, tel que le toluène. Dans ces conditions opératoires, la méthode devient réellement pratique et elle a permis à E. BLAISE de préparer, entre autres, des cétones allylées, des esters  $\beta$ -cétoniques et des alcools de la série hydracrylique.

Je résume dans les paragraphes suivants les plus importantes de ces condensations.

### 1. CONDENSATION DES NITRILES AVEC L'IODURE D'ALLYLE EN PRÉSENCE DE ZINC.

Cette réaction est une extension de l'action des dérivés organo-métalliques sur la fonction nitrile (p. 279) :

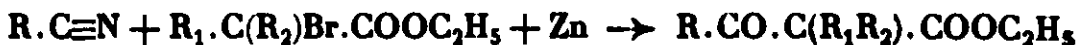
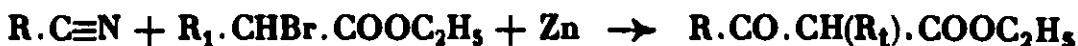


En opérant en milieu benzénique dans des conditions expérimentales convenables, on obtient directement les *alcoyl-allylcétones* à l'état pur. Ce sont des liquides mobiles à odeur piquante et dont la propriété la plus remarquable est de s'isomériser avec une extrême facilité en *cétones éthyléniques*  $\alpha$ ,  $\beta$ .

De ce fait, il devient impossible de mettre en évidence l'existence d'un groupe  $CH_2$  *acide* dans la molécule de ces alcoyl-allylcétones, par analogie avec les propriétés du groupe  $CH_2$  compris entre la fonction éthylénique et la fonction acide de l'ester glutaconique, qui apparaît, lui, comme nettement acide.

### 2. CONDENSATION DES NITRILES AVEC LES ESTERS DES $\alpha$ -BROMOACIDES ACYCLIQUES.

En présence de zinc, la condensation s'effectue avec formation d'esters  $\beta$ -cétoniques :



C'est là une méthode très générale de préparation des esters  $\beta$ -cétoniques puisque dans les deux réactions précédentes, on peut faire varier à volonté les radicaux  $R$ ,  $R_1$  et  $R_2$ .

L'ester bromacétique fait cependant exception — et l'on ne peut obtenir par conséquent, les esters  $\beta$ -cétoniques de la forme  $R.CO.CH_2.COOC_2H_5$  — aussi bien, d'autre part, que les nitriles arylés dont le groupement  $CN$  est directement fixé sur le noyau, toute substitution en *ortho* s'opposant à la condensation.

Cette méthode permet non seulement de préparer des esters  $\beta$ -cétoniques de constitution variée, mais aussi les *cétones* résultant du dédoublement de ces esters. Il est à noter que le dédoublement cétonique des esters à haut poids moléculaire ne s'effectue plus sous l'influence des acides minéraux à l'ébullition et qu'il faut recourir, dans ce cas, à l'action des alcalis en solution aqueuse à 30 0/0.

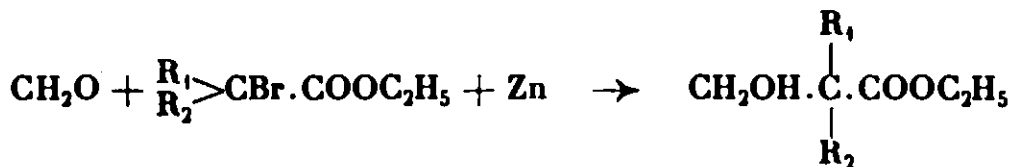
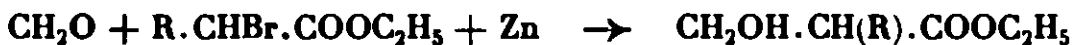
E. BLAISE a fait une étude détaillée de ces esters  $\beta$ -cétoniques et a noté, entre autres particularités, que les esters alcoylés en  $\alpha$  ont d'autant moins de tendance à s'énoliser que le radical  $R$  du groupe acidyle est plus lourd : c'est ainsi que certains de ces esters ne donnent plus de coloration avec le perchlorure de fer.



### 3. CONDENSATION DES ALDÉHYDES AVEC LES ESTERS DES $\alpha$ -UROMO-ACIDES ACYCLIQUES.

#### a) *Formaldéhyde (Trioxyméthylène).*

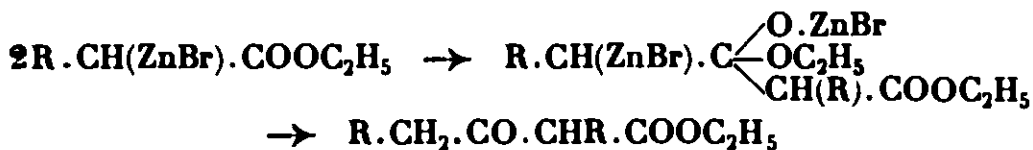
**Esters  $\alpha$ -bromés.** — De nombreux aldéhydes avaient été déjà condensés avec les esters des acides acycliques  $\alpha$ -bromés suivant la méthode de Reformatsky mais cette condensation n'avait pas été étendue à l'aldéhyde formique en raison des difficultés qui s'opposent à son emploi sous sa forme monomère. E. BLAISE a montré que le *trioxyméthylène* se prête à cette réaction qui permet ainsi d'obtenir aisément les  $\beta$ -hydroxyacides (acides hydracryliques, monosubstitués ou disubstitués en  $\alpha$ ).



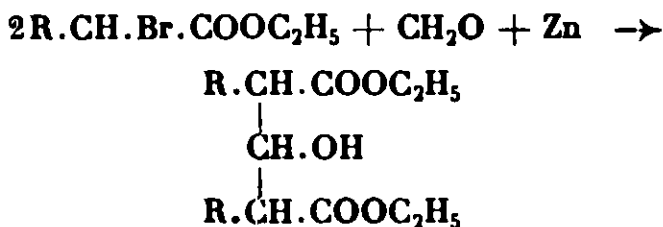
L'ester bromacétique lui-même donne naissance à l'ester hydracrylique si l'on prend soin d'opérer dans des conditions expérimentales bien définies.

Dans certains cas, la réaction principale se double de réactions secondaires. Deux d'entre elles méritent une mention spéciale : celle qui conduit à des *esters  $\beta$ -cétoniques* et celle qui engendre des *acides alcoyl- $\beta$ -hydroxyglutariques*.

La première résulte de la condensation de deux molécules du dérivé organozincique de l'ester bromé :



La deuxième correspond à l'élimination d'une molécule de bromure de zinc entre deux molécules de l'ester bromé, les deux valences du carbone  $\alpha$  ainsi libérées saturant la double liaison carbonyle d'une molécule de formaldéhyde :



Les esters hydracryliques sont, d'une manière générale, saponifiables.

Toutefois, l'ester hydracrylique lui-même, premier terme de la

série, est d'une extraordinaire instabilité et la saponification, de quelque manière qu'on l'effectue, s'accompagne toujours d'une déshydratation presque intégrale,

Les acides hydracryliques sont liquides ou solides, mais ils ne peuvent être distillés sans décomposition, même sous pression réduite.

Les esters  $\alpha$ -alcoylhydracryliques se déshydratent aisément en conduisant aux esters des *acides  $\alpha$ -alcoylacryliques* correspondants (voir page 303).

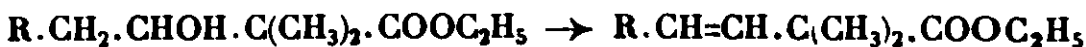
Les esters dialcoyl- $\alpha,\alpha$ -hydracryliques, eux, présentent un grand intérêt en raison de la facilité avec laquelle la fonction alcool primaire peut être oxydée en fonction aldéhyde avec formation d'*esters-aldéhydes*  $\beta$ . Cette réaction sera plus spécialement étudiée page 309 et suivantes.

#### b) *Aldéhydes homologues supérieurs.*

Si dans la réaction de condensation de l'ester  $\alpha$ -bromisobutyrique avec le trioxyméthylène génératrice de l'ester hydroxypivalique  $\text{CH}_2\text{OH}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$ , on substitue au trioxyméthylène des aldéhydes homologues supérieurs — ou aussi des cétones — on obtient des *esters  $\beta$ -mono* ou  *$\beta,\beta$ -dialcoylpivaliques* :



La déshydratation de ces esters par l'anhydride phosphorique conduit à des *esters*, et, par saponification, à des *acides éthyléniques- $\beta,\gamma$* , pour lesquels on ne connaissait que des modes de formation difficiles à mettre en œuvre :



Les diverses réactions de condensation auxquelles donnent lieu les dérivés organozinciques mixtes, les réactions de condensation en présence de zinc et la méthode de préparation des aldéhydes par dégradation, que nous venons d'exposer dans les chapitres précédents mettent en évidence la fécondité de ces trois procédés de synthèse.

Il n'est pas inutile, comme conclusion, d'énumérer dans un tableau récapitulatif les différentes fonctions simples et complexes que l'application de ces deux méthodes a permis à E. BLAISE de créer par voie de synthèse.

1. Alcools tertiaires chlorés (pages 287 et 288) et éthoxylés (page 295.)
2. Ethers-oxydes (page 291).
3. Aldéhydes (pages 286 et 301).
4. Cétones éthyléniques (pages 290, 291, 302, 303).
5. Mono- et polychlorocétones (pages 288, 289).
6. Dicétones (pages 293, 294, 295).
7. Acides éthyléniques (pages 300, 303, 304).
8. Cétones-alcools (pages 290, 291).
9. Acides-alcools (page 299) et acides éthoxylés (page 292).
10. Acides-cétones (pages 296, 298, 299).

# MÉTHODE DE PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PAR DÉGRADATION MÉTHODIQUE DES ACIDES.

Des travaux antérieurs sur la stabilité des acides alcools  $\alpha$  à fonction alcool secondaire avaient déjà montré que, sous l'action des acides minéraux à chaud, des oxydants ou même de la chaleur, ces acides se décomposent avec formation d'aldéhydes.

E. BLAISE a repris cette étude et a établi que les acides-alcools  $\alpha$  à fonction alcool secondaire, perdent une molécule d'oxyde de carbone en donnant naissance par déshydratation simultanée, aux *aldéhydes* correspondants :



En fait, il paraît se former intermédiairement des composés à haut poids moléculaire résultant de l'estérification partielle mutuelle d'un nombre indéterminé de molécules d'acides-alcools, auxquels E. BLAISE a donné le nom d'*hémipolylactides* :



On observe aussi la production d'une petite quantité de lactide mais qui, en raison de leur stabilité à la chaleur, ne participent que pour une faible part à la formation de l'aldéhyde.

Pour que la décomposition de l'acide-alcool ait lieu, il est nécessaire que la fonction acide soit libre. Au contraire, l'estérification préalable de la fonction alcool favorise la production de l'aldéhyde, le rendement (60 à 65 0/0) étant supérieur, dans ce cas, à celui que fournit l'acide-alcool libre.

E. BLAISE a constaté que cette méthode présentait un grand caractère de généralité en l'utilisant, dans la série des  $\alpha$ -hydroxy-acides, du terme en  $\text{C}_6$  au terme en  $\text{C}_{13}$ . Elle s'applique plus particulièrement à l'obtention des aldéhydes à chaîne normale en  $\text{C}_{2n+1}$ , la matière première pouvant être, eu effet, un acide gras naturel quelconque que l'on transforme en acide-alcool  $\alpha$  par l'intermédiaire de l' $\alpha$ -bromoacide correspondant.

Cette réaction constitue une méthode de dégradation particulièrement simple qui permet de passer d'un acide en  $\text{C}_{2n}$  à son homologue immédiatement inférieur, l'aldéhyde formé en  $\text{C}_{2n-1}$  pouvant être aisément transformée en acide correspondant par simple oxydation.

Pour les acides-alcools  $\alpha$  à chaîne ramifiée, et spécialement pour les acides portant un groupe substituant en  $\beta$ , le rendement en aldéhyde est abaissé du fait de la formation d'une quantité notable d'hydrocarbure éthylénique.

## VI. Etude de fonctions,

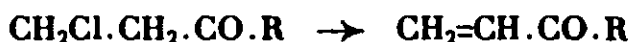
Dans ce chapitre, nous rappelons ou résumons les recherches de E. BLAISE qui ont trait à quelques fonctions chimiques acycliques dont il a été amené à faire une étude détaillée.

## I. CÉTONES ÉTHYLÉNIQUES.

1. Cétones éthyléniques-2,3 ( $\alpha, \beta$ ). Vinyl-cétones.

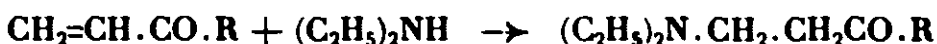
La condensation du chlorure d'acryle avec les dérivés organo-zinciques mixtes ne conduisant pas au résultat cherché, ainsi que l'avait déjà montré M. Moureu, E. BLAISE a trouvé dans les cétones  $\beta$ -chloréthylées dont la préparation a été précédemment décrite (page 288), une matière première particulièrement avantageuse pour la préparation des *cétones vinyliées*.

Les cétones  $\beta$ -chloréthylées, distillées, dans des conditions bien déterminées, en présence de diéthylaniline, perdent une molécule d'acide chlorhydrique en conduisant aux cétones vinyliées correspondantes :

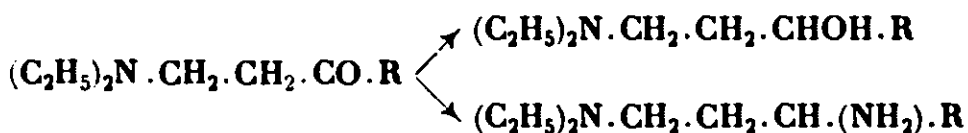


Les cétones vinyliées sont des liquides incolores, à odeur piquante et douées de propriétés lacrymogènes. Elles se polymérisent facilement et leur double liaison éthylénique jouit de propriétés additives particulièrement remarquables.

Elles fixent, entre autres, quantitativement et dès la température ordinaire, les amines secondaires telles que la diéthylamine et la pipéridine :

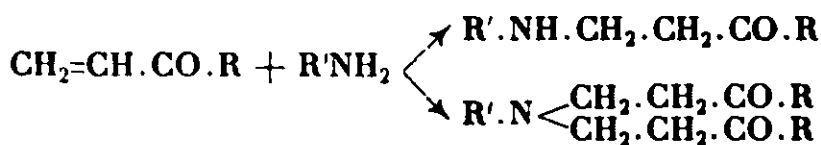


et c'est là une méthode de préparation véritable des  $\beta$ -*amino-cétones*. Ces dernières s'hydrogènent aisément en  $\beta$ -*amino-alcools* et d'autre part, la réduction de leurs oximes conduit aux *trinéthylène-diamines* :



Il est à noter d'ailleurs que les  $\beta$ -aminocétones sont instables vis-à-vis des alcalis qui les dédoublent en amines et cétones vinyliées.

Avec les amines primaires, la réaction est beaucoup plus complexe du fait que la fonction cétone entre elle-même en jeu. Cependant, en présence d'acide formique, la réaction d'addition est normale et l'on obtient simultanément deux *aminocétones*, l'une secondaire et l'autre tertiaire :

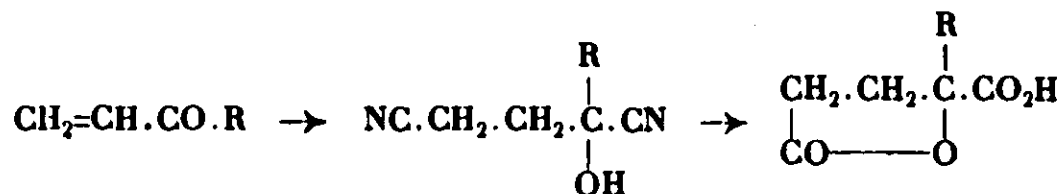


Les arylamines primaires elles-mêmes, malgré leur faible basicité, se fixent sur la double liaison des cétones vinyliées et cette réac-

tion a permis à E. BLAISE d'éclaircir le mécanisme de la formation des bases quinoléiques suivant les procédés de Skranp et de Doebner et Miller (voir page 324).

Les cétones vinyliées se combinent à l'hydrazine et aux mono-arylhydrazines à la fois par leur fonction cétone et par leur double liaison. Il se forme des *alcoyl-3-pyrazolines* et des *alcoyl-3 aryl-1 pyrazolines* (voir page 325).

Les cétones vinyliées réagissent également avec l'acide cyanhydrique par leur double liaison éthylénique et par leur fonction cétone. On peut d'ailleurs, en se plaçant dans des conditions expérimentales convenables, fixer une seule molécule d'acide cyanhydrique sur la double liaison ou faire entrer simultanément en réaction les deux fonctions. Dans le premier cas, on obtient des *nitriles d'acides γ-cétoniques*; dans le deuxième cas, il se forme les *dinitriles d'acides alcoyl-butyrolactone-carboxyliques*:



## 2. Cétones éthyléniques-3,4 (β, γ). Allyl-cétones.

Ces cétones s'obtiennent par condensation de l'iodure d'allyle avec les nitriles en présence de sine et ce mode de préparation a été déjà décrit (page 297).

## II. ACIDES ÉTHYLÉNIQUES.

### 1. Acides éthyléniques-2,3 (α, β).

E. BLAISE a appliqué, pour l'obtention de ces acides, la méthode générale de déshydratation des acides-alcools.

Il a utilisé comme points de départ soit les acides-alcools β (acides hydracryliques) soit des acides-alcools α (acides lactiques).

Dans le premier cas, la déshydratation des esters α-alcoyl-hydracryliques par l'anhydride phosphorique conduit aux esters des *acides α-alcoylacryliques* correspondants (page 300):



Ces acides peu connus avant ces recherches, sont liquides et facilement polymérisables, leur tendance à la polymérisation diminuant d'ailleurs, à mesure que le poids moléculaire augmente. Ils fixent aisément le brome et les hydracides; cependant, le radical substituant rend plus difficile ou entrave complètement l'addition de certains groupements à la double liaison éthylénique. C'est

ainsi que l'ammoniac, l'hydrazine, l'hydroxylamine, etc... ne donnent lieu à aucune réaction de fixation.

L'une des propriétés les plus intéressantes des acides  $\alpha$ -alcoyl-acryliques est la facilité avec laquelle la double liaison migre dans la chaîne carbonée : elle sera étudiée en détails au chapitre .

Dans le deuxième cas, E. BLAISE est parvenu, par déshydratation d'acides-alcools à fonction alcoolique tertiaire, sous l'action de la chaleur, à isoler les acides  $\alpha,\beta$ -éthyléniques correspondants *sous leur forme instable*. Un grand nombre de ces acides peuvent théoriquement exister, en effet, sous deux formes stéréo-isomères géométriques, *cis* et *cis-trans*. Dans les cas où les deux formes sont connues, on constate que l'une est stable et l'autre instable, c'est-à-dire aisément transformable en la première. Or, jusqu'aux recherches de E. BLAISE, les formes instables n'avaient jamais été rencontrées qu'à l'état naturel, les méthodes de préparation synthétiques conduisant, au contraire, exclusivement aux formes stables.

En général, on observe simultanément les deux réactions suivantes :



La réaction de dédoublement (I) perd très rapidement de son importance à mesure que le poids moléculaire de l'acide-alcool augmente, de telle sorte que le produit principal est un acide éthylénique  $\alpha,\beta$ . Il est à noter qu'il se forme aussi parfois de petites quantités de lactides, stables à chaud, dont la formation à partir d'acides-alcools tertiaires n'avait pas été signalée jusqu'alors.

E. BLAISE est parvenu par cette méthode à réaliser, entre autres, la synthèse de l'*acide angélique*  $CH_3.CH=C(CH_3).CO_2H$ .

Voici les conclusions principales de cette étude. La stabilité des isomères instables vis-à-vis de la chaleur croît avec le poids moléculaire. Cependant, tous les isomères instables sont transformés en isomères stables par action des hydracides et du trichlorure de phosphore. Les points d'ébullition de deux isomères, très notablement différents pour les termes inférieurs de la série, se rapprochent pour les termes élevés.

Enfin, les points de fusion des anilides et des  $\beta$ -naphtylamides, dérivés qui permettent une facile caractérisation, sont plus élevés pour les isomères instables que pour les isomères stables.

Enfin, lorsque les dimensions moléculaires des groupes substituants augmentent, il peut se produire une migration de la double liaison dans la chaîne carbonée qui engendre, à côté de l'acide  $\alpha,\beta$ -éthylénique, une petite quantité de l'acide  $\beta,\gamma$ -éthylénique et de la lactone correspondante.

## 2. Acides éthyléniques-3,4 ( $\beta,\gamma$ ).

La méthode de préparation de ces acides établie par E. BLAISE a été décrite page 300. Elle lui a permis d'en faire une étude méthodique que j'expose brièvement dans ce qui suit.

a) *Formation de lactones.*

Les acides éthyléniques- $\beta, \gamma$  peuvent être transformés en lactones par une double réaction d'hydratation et d'estérification que Fittig considérerait comme très générale. Or, à ce point de vue, les acides éthyléniques- $\beta, \gamma$  se classent en trois groupes :

$\alpha$ ) Les acides du type  $R.CH=CH.C(CH_3)_2.CO_2H$  donnent facilement naissance aux  $\gamma$ -lactones correspondantes sous l'action des acides minéraux étendus.

$\beta$ ) Les acides du type  $CH_2=C(R).C(CH_3)_2.CO_2H$  perdent, dans les mêmes conditions, de l'anhydride carbonique avec formation d'un *hydrocarbure éthylénique* :



Cette réaction repose vraisemblablement sur la formation intermédiaire de l'acide-alcool  $\beta$  correspondant à l'acide éthylénique.

En effet, l'acide diméthyl-hydroxypivalique  $(CH_3)_2.C(OH).C(CH_3)_2.CO_2H$  aussi bien que l'acide isopropényl-diméthylacétique  $CH_2=C(CH_3).C(CH_3)_2.CO_2H$ , se dédouble, sous l'action de l'acide sulfurique, en anhydride carbonique et tétraméthyléthylène. L'hydroxyle de la molécule d'eau qui se fixe sur la double liaison se porterait donc, dans ce cas, à l'atome de carbone  $\beta$  et non  $\gamma$ .

$\gamma$ ) Enfin, les acides du type  $Ar.CH_2.CH=CH.C(CH_3)_2.CO_2H$  sont très stables vis-à-vis de l'acide sulfurique à 50 0/0 et ne donnent pas de lactones.

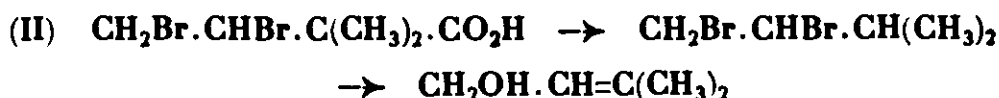
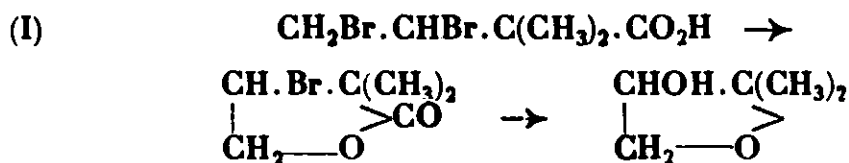
La réaction de Fittig n'est donc pas générale et la formation de lactones à partir des acides éthyléniques- $\beta, \gamma$  est d'autant moins caractéristique que ces acides peuvent eux-mêmes prendre naissance par migration de la double liaison dans la chaîne des acides éthyléniques  $\alpha, \beta$  (voir page 328).

b) *Fixation des hydracides.*

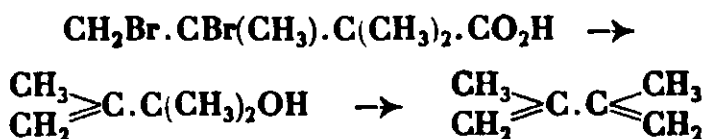
Les acides de la forme  $CH_2=C(R).C(CH_3)_2.CO_2H$  fixent facilement l'acide bromhydrique, mais l'atome de brome se fixe, contrairement à la règle considérée comme générale, en position  $\beta$  et non  $\gamma$ . Cette anomalie semble devoir être attribuée au fait que l'atome de carbone  $\beta$  est plus substitué que l'atome de carbone  $\gamma$  : elle disparaît, en effet, c'est-à-dire que l'atome de brome s'introduit en  $\gamma$ , dans le cas où l'atome de carbone  $\gamma$  est lui-même substitué.

Les dibromures obtenus dans ces conditions jouissent de propriétés intéressantes :

$\nu$ ) Les dibromures du type  $R.CHBr.CHBr.C(CH_3)_2.CO_2H$  donnent lieu, sous l'action des carbonates alcalins, à une double réaction. Ils donnent d'abord (I) une bromolactone qui se transforme aisément en *hydroxylactone* et ils perdent, d'autre part (II), une molécule d'anhydride carbonique aux dépens de la fonction acide en conduisant aux hydrocarbures dibromés correspondants qui, par hydrolyse et déshydratation partielle consécutive, donnent naissance à des *alcools éthyléniques*  $\alpha, \beta$  :



Les dibromures du type  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{C}(\text{R})\text{Br}.\text{C}(\text{CH}_3)_2.\text{CO}_2\text{H}$  se dédoublent aussi facilement que les précédents mais la réaction de dédoublement est plus complexe encore :



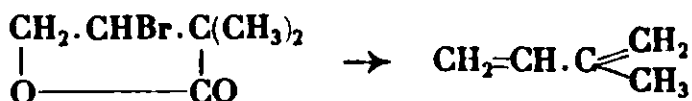
Ce dédoublement qui ne peut être expliqué que par une migration du groupe carboxyle (voir page 334) donne naissance, dans ce cas particulier, au *di-isopropényle* dont la constitution a été établie à la fois par oxydation et par synthèse.

Le di-isopropényle présente une particularité curieuse. Il fournit un dibromure qui, d'après la théorie de Thiele, devrait répondre à la constitution suivante  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3).\text{CH}_2\text{Br}$ . Or, traité par le magnésium à froid en présence d'éther absolu, il régénère, avec un rendement de 80 0/0, l'hydrocarbure initial. Ce fait ne paraît explicable que si l'on admet que le brome se fixe sur deux atomes de carbone contigus. Ce dibromure, contrairement à la règle de Thiele, doit donc répondre à la formule  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}.\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ .

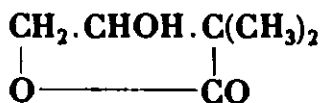
β) Les dibromures des acides éthyléniques β,γ distillés sous la pression atmosphérique, perdent une molécule d'acide bromhydrique avec formation de γ-lactones-β-bromées qui, traitées par la quinoléine, perdent elles-mêmes une molécule d'acide bromhydrique en donnant naissance à des lactones éthyléniques, transformables en *acides aldéhydes* γ (voir page 310).

E. BLAISE a noté quelques exceptions à cette suite de réactions.

La première a trait au dibromure de l'acide vinyl-diméthylacétique dont la bromolactone, traitée par la quinoléine, perd de l'anhydride carbonique en même temps que de l'acide bromhydrique en donnant naissance à l'*isoprène* dont la formation ne peut s'expliquer que par une migration atomique intramoléculaire :



La deuxième porte sur l'ester α,α-diméthyl-β,γ-dibromobutyrique qui, sous l'action des alcalis, donne seulement la β-hydroxylactone correspondante :





c) *Hydrogénation.*

L'hydrogénation des esters des acides éthyléniques- $\beta,\gamma$  par la méthode de Bouveault et Blanc, conduit aux *alcools éthyléniques- $\beta,\gamma$* ; c'est là une méthode intéressante de préparation de ces alcools fort peu connus avant les travaux de E. BLAISE.

Il est à noter enfin qu'au cours de ces recherches sur les acides éthyléniques  $\beta,\gamma$ , E. BLAISE a été amené à fixer la constitution réelle de l'acide « vinyl diméthylacétique » de Perkin qu'il a identifié avec l'acide *pyroterébique*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ .

III. ACIDES-ALCOOLS  $\alpha$ .

1. Un important travail de E. BLAISE sur les acides-alcools  $\alpha$  a trait à leur comportement vis-à-vis du chlorure de thionyle.

Cette étude a été faite successivement sur les acides glycolique, lactique et  $\alpha$ -hydroxybutyrique.

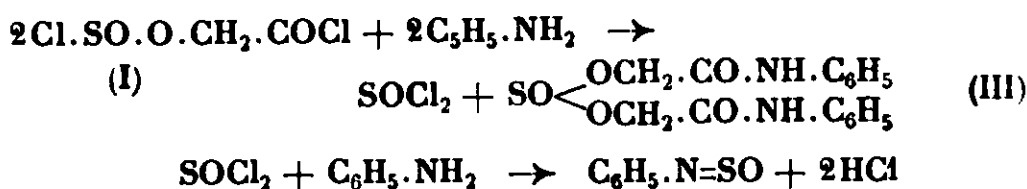
*Acide glycolique.*

Le chlorure de thionyle réagit sur l'acide glycolique en conduisant à un mélange de deux chlorures d'acides : *chlorure du chlorosulfite glycolique* (I)  $\text{Cl}.\text{SO}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{COCl}$  ( $\text{Eb}_{16}$ : 78-82°) et *chlorure chloracétylglycolique* (II)  $\text{CH}_2\text{Cl}.\text{CO}.\text{O}.\text{CH}_2.\text{COCl}$  ( $\text{Eb}_{16}$ : 99-101°).

Le chlorure (I) est peu stable à la chaleur. A 180°, il se dédouble en anhydride sulfureux et chlorure de chloracétyle.

L'eau l'hydrolyse en acide chlorhydrique, anhydride sulfureux et acide glycolique.

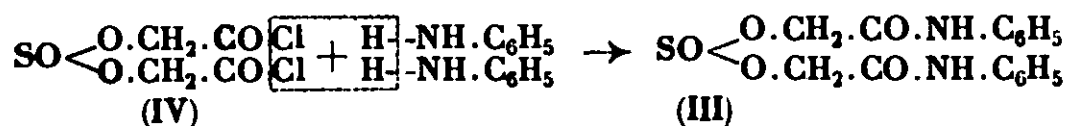
L'aniline, en milieu éther absolu, réagit en donnant naissance, à côté de la *thionylaniline*, au *sulfite de l'anilide glycolique* (III), par le processus suivant :



Le sulfite (III) se forme aussi, soit par condensation directe du chlorure (I) avec l'anilide glycolique, conformément aux réactions suivantes :



soit par action de l'aniline sur le *chlorure du sulfite glycolique* (IV) :



La constitution du sulfite (III) a été vérifiée, d'autre part, par synthèse directe à partir de l'anilide glycolique et de l'anhydride sulfureux.

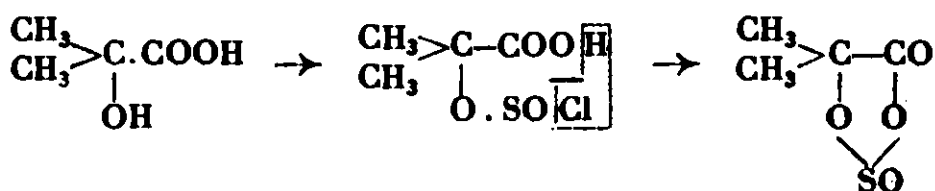
Le sulfite (III) est stable à chaud dans l'air sec, mais à l'air humide ou plus rapidement par action de l'eau à la température du B.-M., il se dédouble en anilide glycolique et anhydride sulfureux.

Le chlorure (II) a été reproduit synthétiquement par action du chlorure de chloracétyle sur l'acide glycolique en présence de chlorure de thionyle :



*Acides lactique et α-hydroxybutyrique.*

Le chlorure de thionyle réagit sur ces acides en conduisant aux *anhydrosulfites* correspondants, vraisemblablement par perte d'acide chlorhydrique dans la molécule des chlorosulfites instables, intermédiairement formés :



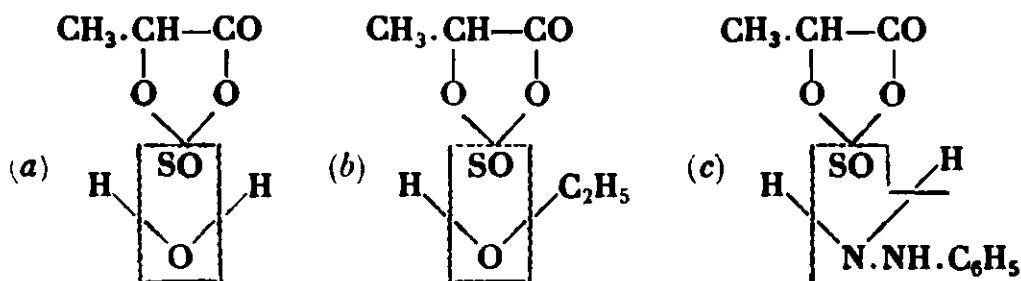
Voici les caractéristiques des anhydrosulfites lactique et α-hydroxybutyrique :

Anhydrosulfite lactique : Eb<sub>19</sub> : 72-74°.

Anhydrosulfite hydroxybutyrique : Eb<sub>21</sub> : 63°.

Ces anhydrosulfites sont peu stables et se décomposent à 120-125°, par perte de l'anhydride sulfureux, en donnant naissance à des polylactides.

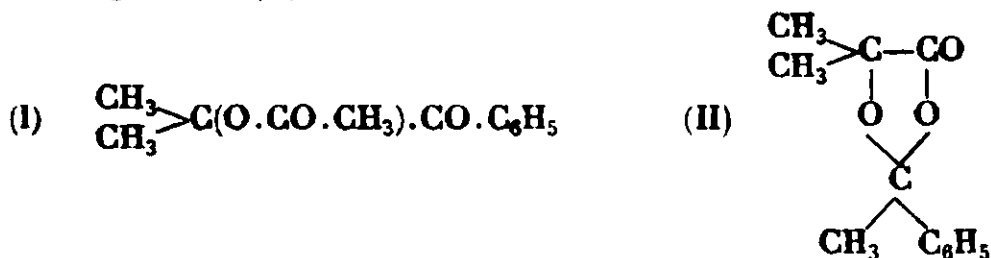
(a) L'eau les hydrate, avec régénération des acides-alcools correspondants et dégagement d'anhydride sulfureux. — (b) Les alcools réagissent en conduisant aux esters des acides-alcools. — (c) Avec les arylamines, il se forme les arylamides correspondants tandis que la phénylhydrazine réagissant sur le groupe sulfureux les dédouble en acides-alcools et *thionylphénylhydrazine* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.N=SO.



2. Une autre étude de E. BLAISE a trait, non pas aux acides-alcools α eux-mêmes mais bien aux *chlorures d'acides α-acétoxylés*.

Le chlorure de thionyle réagit sur les esters acétiques des acides-alcools  $\alpha$  en donnant naissance à des chlorures d'acides susceptibles de réagir sous deux formes isomériques, l'une cyclique, l'autre acyclique.

R. BLAISE, en effet, en traitant le chlorure d'acide  $\alpha$ -acétoxyisobutyrique (Eb<sub>17</sub>: 70°) par l'aniline, a obtenu l'anilide correspondant qui, sous l'action du chlorure d'aluminium en milieu benzénique, donne naissance à un mélange de deux composés: l'*acétoxy-isopropylphénylcétone* (I) et le cycloacétal hydroxy-isobutyrique de l'acétophénone (II):



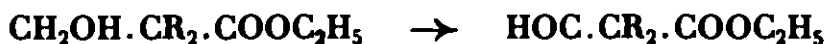
Ces deux composés répondent tous deux à la formule  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , et sont donc isomères. Le premier (I) est liquide et bout à 135-137° sous 14 mètres, le deuxième (II) est solide et fond à 60°.

#### IV. — ACIDES-ALDÉHYDES.

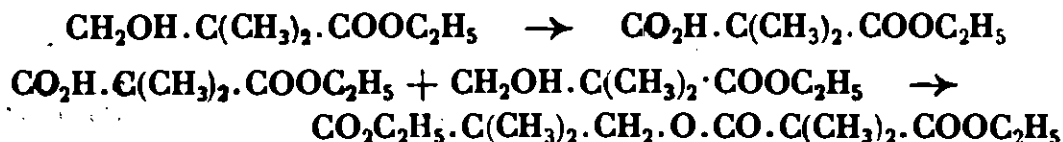
##### 1. Acides-aldéhydes $\beta$ .

La méthode générale de préparation des acides-aldéhydes  $\beta$  sous forme de leurs esters consiste à condenser le formiate d'éthyle avec les esters en présence d'éthylate de sodium. Lorsque l'atome de carbone  $\alpha$  supporte encore un atome d'hydrogène, les esters formés, tout au moins les esters des acides acycliques, paraissent n'exister que sous leur forme tautomérique  $\text{CHOH} = \text{C}(\text{R}) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ .

R. BLAISE est parvenu à préparer des esters d'acides-aldéhydes  $\beta$  à fonction aldéhydique vraie, de la forme  $\text{HCO} \cdot \text{C}(\text{R}_2) \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , par oxydation chromique, en milieu acétique, des esters  $\alpha, \alpha$ -dialcoyl-hydracryliques (pages 299, 300).



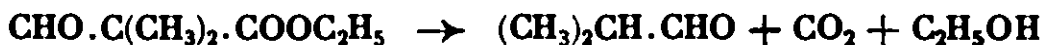
Cette réaction s'accompagne d'ailleurs d'une oxydation plus profonde de l'alcool-ester en acide-ester lequel estérifie, par sa fonction acide, une deuxième molécule de l'alcool-ester. C'est ainsi que l'oxydation de l'hydroxypivalate d'éthyle donne naissance à côté de l'ester-aldéhyde  $\beta$ , à un mélange de diméthylmalonate d'éthyle et de diméthylmalonate d'hydroxypivalate d'éthyle :



L'ester-aldéhyde peut être séparé du mélange au moyen du bisulfite de sodium.

Le rendement de la réaction en ester-aldéhyde  $\beta$  est donc faible et il est vraisemblable qu'il pourrait être amélioré en s'adressant à des agents de déshydrogénation plus doux que l'acide chromique.

Les esters  $\beta$ -aldéhydiques se rapprochent par leurs propriétés essentielles des esters  $\beta$ -cétoniques. En particulier, les acides minéraux étendus, à l'ébullition, les dédoublent en aldéhydes et anhydride carbonique. Ils donnent également lieu au dédoublement acide sous l'influence de l'eau de baryte, avec formation d'acide formique et de l'acide acyclique correspondant :



Sous l'influence de la potasse ou de la soude, le dédoublement aldéhydique et le dédoublement acide se produisent simultanément.

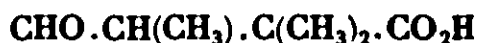
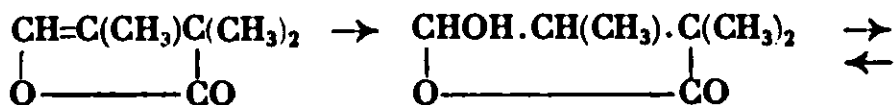
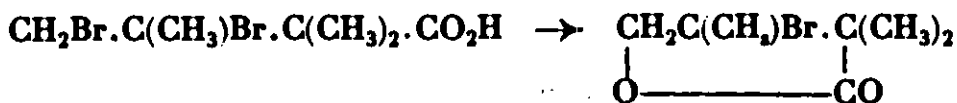
Enfin, il est à noter que la phénylhydrazine réagit sur les esters  $\beta$ -aldéhydiques en conduisant à des pyrazolones.

## 2. Acides-aldéhydes $\gamma$ .

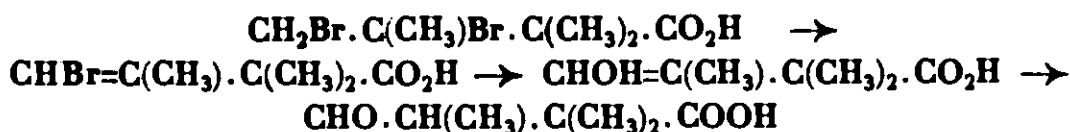
A l'époque où E. BLAISE effectua ses premières recherches sur les acides  $\gamma$ -aldéhydiques, deux termes seulement avaient été obtenus, dans la série succinique (Perkin et Spranling), sous forme d'ailleurs d'huiles brunes indistillables et par conséquent mal définies.

Le principe de la méthode étudiée par E. BLAISE est le suivant :

Les  $\beta, \gamma$ -dibromo- $\alpha, \alpha$ -dialcoylacides, préparés (page 300) par fixation du brome sur les acides  $\beta, \gamma$ -éthyléniques correspondants, distillés sous la pression atmosphérique, perdent une molécule d'acide bromhydrique en se transformant en bromolactones. Par ébullition-avec la quinoléine, ces bromolactones perdent elles-mêmes une molécule d'acide bromhydrique en conduisant à des lactones éthyléniques qui, par hydratation, donnent naissance à un *acide  $\gamma$ -éthylénique* ou à un *acide  $\gamma$ -cétonique* suivant le degré de substitution de l'atome de carbone en position  $\gamma$  :



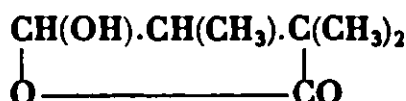
L'action des alcalis sur les  $\beta, \gamma$ -dibromo- $\alpha, \alpha$ -dialcoylesters conduit au même résultat. Dans une première phase, il se forme un acide éthylénique bromé qu'il suffit d'hydrolyser par action de l'hydrate d'oxyde de plomb à 150° :



De tous les acides dibromés étudiés, seul l'acide dibromodiméthylvinylacétique se comporte différemment : d'une part, l'action de la quinoléine sur la  $\beta$ -bromo- $\gamma$ -lactone correspondante détermine une décomposition en isoprène, d'autre part, l'action des alcalis sur l'ester correspondant conduit à une  $\beta$ -hydroxy- $\gamma$ -lactone.

Les acides  $\gamma$ -éthyléniques ainsi obtenus sont des corps parfaitement définis et bien cristallisés. Je résume ci-après leurs propriétés les plus intéressantes.

A l'état libres, ces acides n'existent que sous la forme tautomérique de  $\gamma$ -hydroxy- $\gamma$ -lactones :

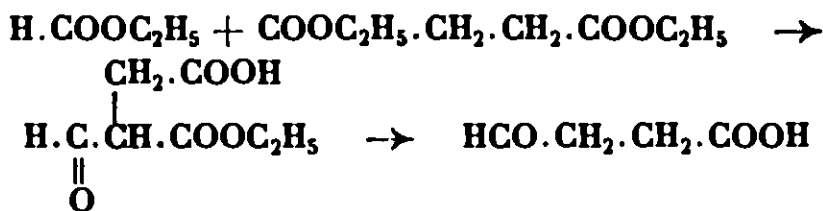


Ce fait est établi, entre autres, par les caractéristiques suivantes :

Ils ne recolorent pas le réactif de Schiff ce qui exclut l'existence d'une fonction aldéhyde libre. Ils sont neutres aux réactifs colorés et ne décomposent pas les carbonates alcalins. Enfin, la présence d'un hydroxyle libre dans leur molécule est mise en évidence par trois réactions spécifiques : sous l'action de l'acide sulfurique, ils donnent naissance à des éthers-oxydes, l'anhydride acétique les transforme en esters acétiques et l'isocyanate de phényle fournit des phényluréthanes.

La chaîne lactonique s'ouvre d'ailleurs facilement sous l'influence des alcalis et la liqueur de Fehling est instantanément décolorée. De même, on obtient aisément les dérivés azotés habituels de la fonction aldéhyde : phénylhydrazones, semicarbazones, oximes et azines qui, tous, renferment une fonction acide libre facilement décelable.

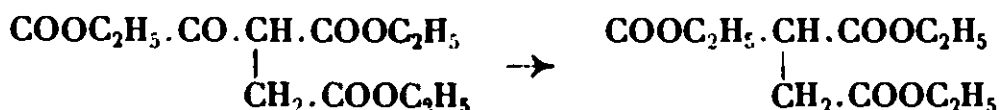
Cette méthode de préparation des acides  $\gamma$ -éthyléniques ne s'applique qu'à l'obtention d'acides-aldéhydes trisubstitués de la série succinique. E. BLAISE s'est attaché à établir une méthode de préparation conduisant à l'acide-aldéhyde succinique lui-même et à ses homologues monosubstitués. Il y est parvenu en recourant à la méthode générale rappelée au début de ce chapitre, c'est-à-dire en condensant le formiate d'éthyle avec les esters succiniques et en hydrolysant, par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique à l'ébullition, le dérivé formylé obtenu :



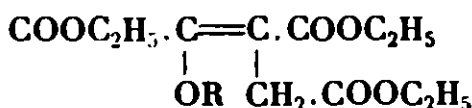


Cette méthode est générale en ce sens qu'elle s'applique aux esters alcoylsucciniques en conduisant aux esters alcoyl- $\gamma$ -cétoglutariques correspondants.

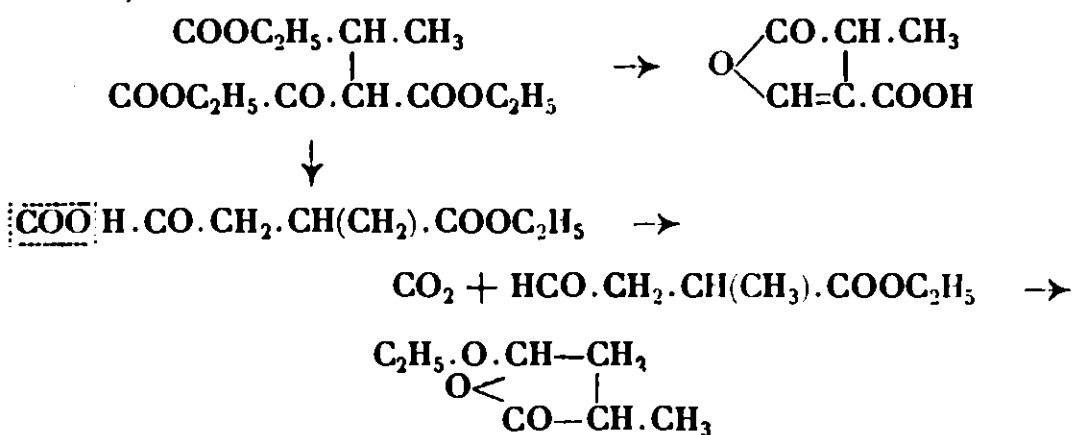
Les esters oxaisucciniques qui renferment le complexe oxalacétique, sont, comme ce dernier ester, peu stables à chaud et perdent facilement de l'oxyde de carbone sous l'action de la chaleur en donnant naissance aux esters éthane-tricarboxyliques correspondants :



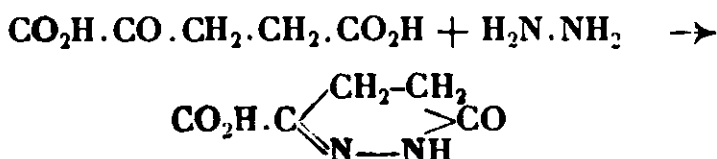
D'autre part, comme l'ester oxalacétique lui-même, ils fournissent avec le sodium des dérivés sodés qui traités par les halogénures d'alcoyles, conduisent exclusivement à des dérivés alcoylés à l'oxygène :



Il est à noter cependant que le dédoublement des esters oxalcoylsucciniques par l'acide bromhydrique en solution aqueuse saturée à froid, engendre, outre des acides alcoyl- $\alpha$ -cétoglutariques, un acide éthylénique à fonction lactone, et, par départ d'anhydride carbonique aux dépens du carboxyle voisin du carbonyle cétonique, l'acide-aldéhyde  $\gamma$  et l'éthoxylactone correspondants :

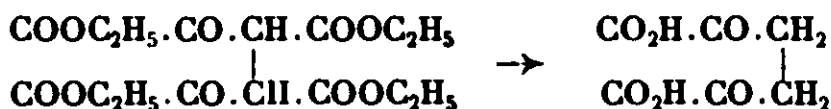


Les acides  $\alpha$ -cétoglutariques jouissent des propriétés générales de la fonction cétone. Je noterai, en particulier, la réaction qu'ils donnent avec l'hydrate d'hydrazine : il se forme des acides pyridazinone-carboxyliques par cyclisation de l'hydrazone simple :



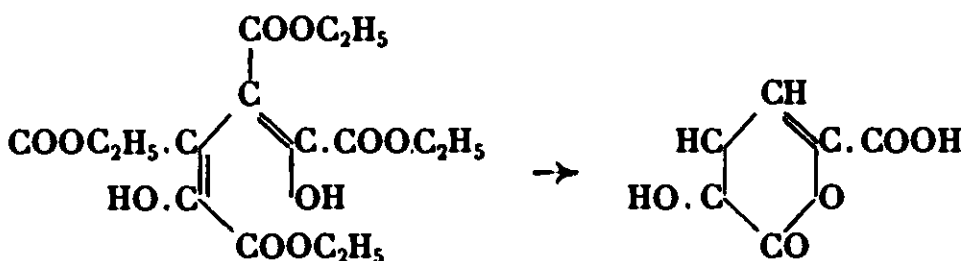
3. *Dicéto-diacides.*

a) *Série adipique.* — On conçoit que la méthode précédente puisse être étendue, en théorie, tout au moins, à l'obtention de dicéto-diacides de la série adipique par l'intermédiaire des esters dioxal-succiniques qui prennent facilement naissance par condensation de deux molécules d'ester oxalique avec les acides succiniques.

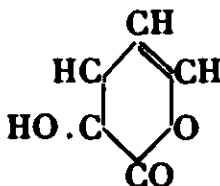


En fait, l'ester dioxalsuccinique se dédouble d'une manière très différente :

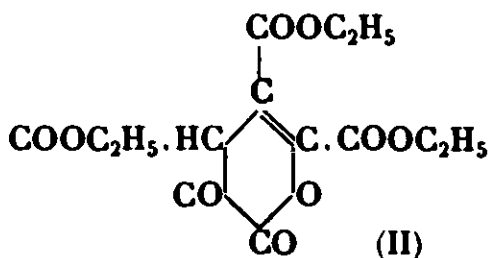
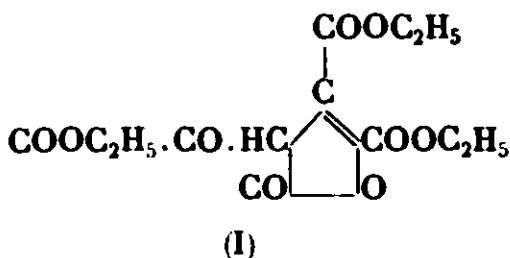
Il se forme de l'acide  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -pyrone- $\alpha'$ -carboxylique par une réaction de cyclisation qui s'explique aisément si l'on écrit l'ester dioxalsuccinique sous sa forme diénolique :



Sous l'action de la chaleur, cet acide perd à son tour très facilement une molécule d'anhydride carbonique en conduisant à la  $\beta$ -hydroxy- $\alpha$ -pyrone, c'est-à-dire à l'acide *isopyromucique* :



Ces résultats conduisent à attribuer à la lactone saturée obtenue par Wilslicenus à partir de l'ester dioxalsuccinique par élimination d'une molécule d'alcool, la formule de constitution (II) et non pas la formule (I).

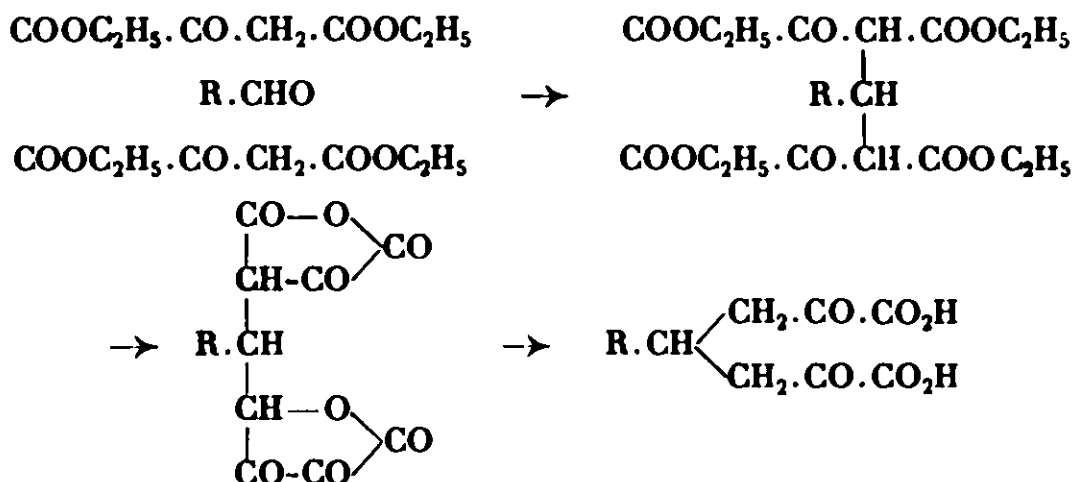


b) *Série pimélique.* — Dans la série pimélique, au contraire, les acides alcoyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dicétopiméliques ont pu être préparés par

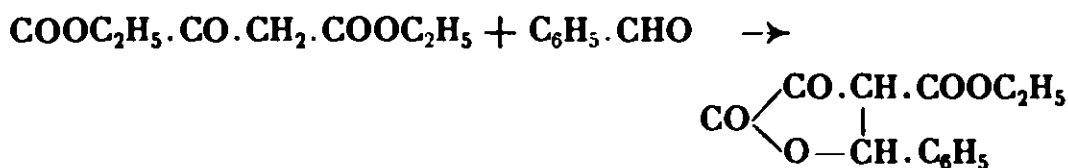


une tout autre méthode que la précédente, il est vrai. Voici le principe de cette méthode.

On condense, suivant le procédé de Knoevenagel, une molécule d'aldéhyde acyclique avec deux molécules d'ester oxalacétique. Les esters alcoylidène-bisoxalacétiques formés sont traités par l'acide sulfurique concentré qui les transforme en dianhydrides dont l'hydrolyse conduit aux acides  $\beta$ -alcoyl- $\alpha, \alpha'$ -dicétopiméliques correspondants :

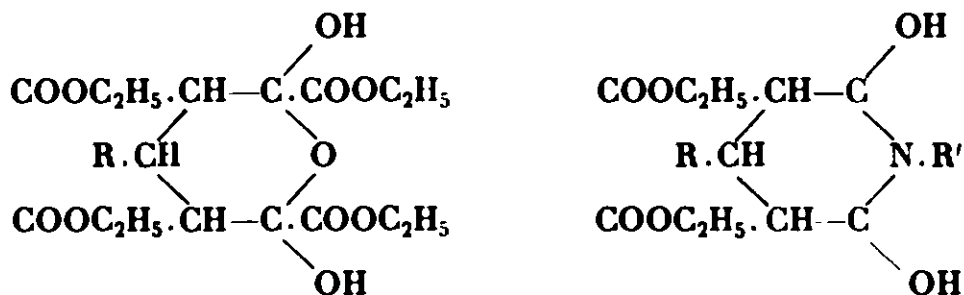


La réaction ne s'applique qu'aux aldéhydes acycliques, les aldéhydes aromatiques donnant naissance à des esters cétoarylparaconiques :

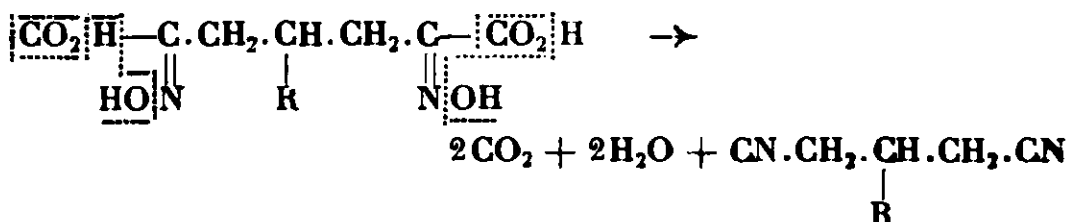


Les esters alcoylidène-bisoxalacétiques sont des composés solides, bien cristallisés, qui renferment tous une molécule d'eau.

Sauf le premier terme de la série, c'est-à-dire l'ester méthylène-bisoxalacétique, qui peut être obtenu à l'état anhydre, les esters alcoylidène-bisoxalacétiques « hydratés » ne peuvent être déshydratés sans altération profonde. Ils ne donnent pas de coloration avec le perchlorure de fer et leurs dérivés azotés, phénylhydrazone, semicarbazone, renferment eux aussi une molécule d'eau qui ne s'élimine pas sous l'action de la chaleur. Ces faits peuvent trouver leur interprétation dans les formules de constitution suivantes :



Les acides  $\alpha, \alpha'$ -dicétopiméliques jouissent des propriétés générales des  $\alpha$ -cétoacides. Leurs sels sont incristallisables. Ils fournissent facilement les dérivés azotés de leurs fonctions cétones et, parmi ceux-ci, il convient de noter tout particulièrement les di-oximes qui, par action de l'eau à l'ébullition, perdent deux molécules d'anhydride carbonique et deux molécules d'eau en se transformant en dinitriles de la série des acides  $\beta$ -alcoylglutariques :



Cette réaction s'effectue avec de tels rendements qu'elle constitue une véritable méthode de préparation des acides  $\beta$ -alcoylglutariques.

Parmi les autres propriétés des acides  $\alpha, \alpha'$ -dicétopiméliques, je signalerai encore la facilité avec laquelle ils s'hydrogènent en acides  $\alpha, \alpha'$ -dihydroxypiméliques réductibles eux-mêmes, par l'acide iodhydrique, en acides  $\beta$ -alcoylpiméliques et enfin leur transformation, sous l'action des agents de deshydratation, en acides  $\gamma$ -pyranedicarboxyliques (Voir page 319).

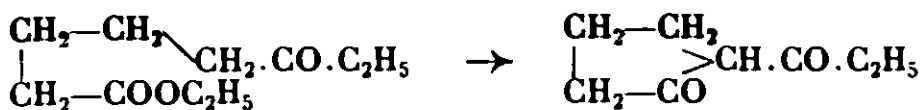
## VII. Formation et étude de composés cycliques.

Sous ce titre, je groupe les réactions principales qui ont conduit E. BLAISE à des composés à chaîne cyclique stable, chaînes carbocycliques et chaînes hétérocycliques.

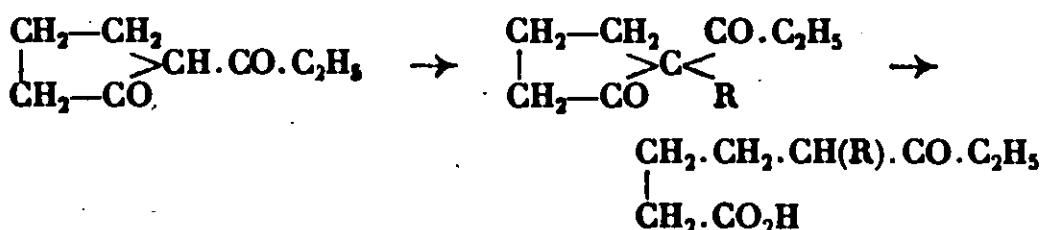
### I. — COMPOSÉS CARBOCYCLIQUES.

#### 1. Cycle cyclopentanique.

Les esters  $\alpha$ -cétoniques (voir page 296) se cyclisent sous l'action de l'éthylate de sodium, en conduisant à des  $\alpha$ -acidylcyclopentanones :

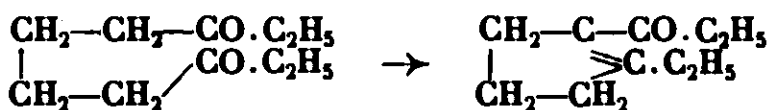


Ces cétones jouissent des propriétés générales des composés  $\beta$ -cétoniques. En particulier, elles fournissent des dérivés sodés qui, par action des halogénures d'alcoyles, donnent naissance aux *alcoyldicétones* correspondantes. Ces dernières ouvrent facilement leur cycle sous l'influence des alcalis avec formation d'acides  $\delta$ -alcoyl- $\alpha$ -cétoniques :



## 2. Cycle cyclopenténique.

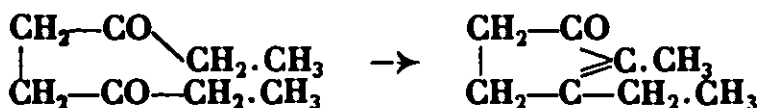
a) La cyclisation des  $\alpha$ -dicétones par élimination d'une molécule d'eau entre l'atome d'oxygène d'un des carbonyles énoliques et les deux atomes d'hydrogène du carbone  $\delta$  de la chaîne conduit à des *alcoyl-acidyl-cyclopentènes* :



La cyclisation s'effectue sous l'influence des alcalis en solution alcoolique. E. BLAISE l'a appliquée non seulement au diacétylbutane mais aussi au dipropionylbutane et elle paraît donc avoir un caractère général.

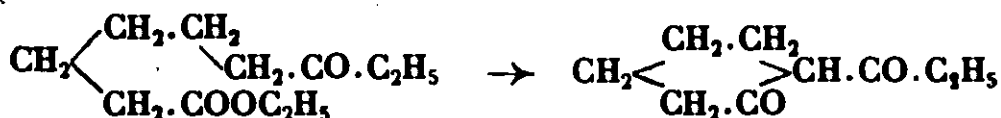
La constitution des alcoylcyclopenténone extranucléaires ainsi obtenues a été démontrée par l'oxydation permanganique qui donne naissance, dans le cas du propionyl-éthyl-cyclopentène, à un mélange d'acide propionique et d'acide propionylbutyrique.

b) Dans les mêmes conditions, les  $\gamma$ -dicétones, à l'exclusion de l'acétonylacétone elle-même qui se résinifie sous l'action des alcalis, se cyclisent avec formation d'alcoylcyclopenténones nucléaires. C'est ainsi que le dipropionyléthane donne naissance à la méthyl-éthyl-cyclopenténone :



## 3. Cycle cyclohexanique

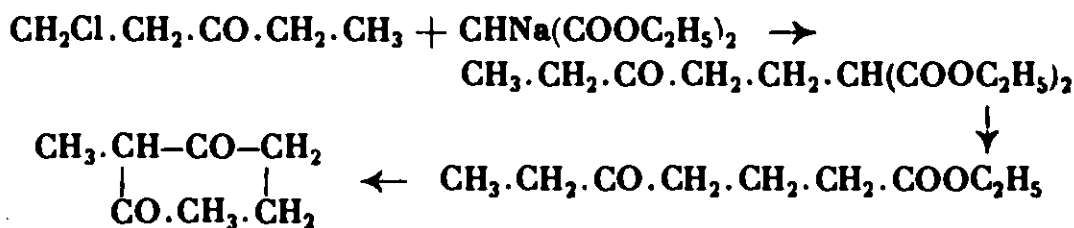
a) *Cyclohexanones*. — De la même manière que les esters  $\alpha$ -cétoniques se cyclisent en  $\alpha$ -acidyl-cyclopentanones, les esters  $\gamma$ -cétoniques (voir page 296) donnent naissance, par action de l'éthylate de sodium, à des  $\alpha$ -acidyl-cyclohexanones :



Ces dicétones possèdent les propriétés caractéristiques des  $\beta$ -dicétones.

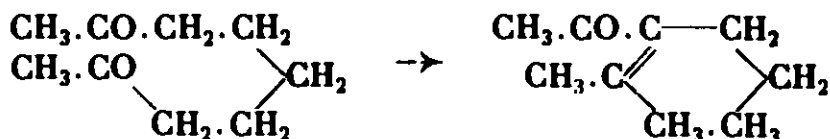
b) *Cyclohexanediones*. — La cyclisation des acides  $\gamma$ -acidylbu-

tyriques, obtenus par E. Biais en condensant le malonate d'éthyle sodé avec les cétones  $\beta$ -chloréthylées, conduit à des *cyclohexanediones-1.3* substituées (*dihydrorésorcines*) (voir pages 289) :

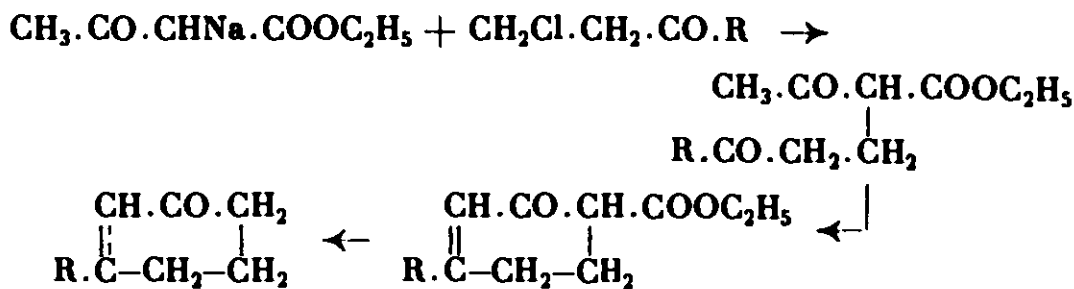
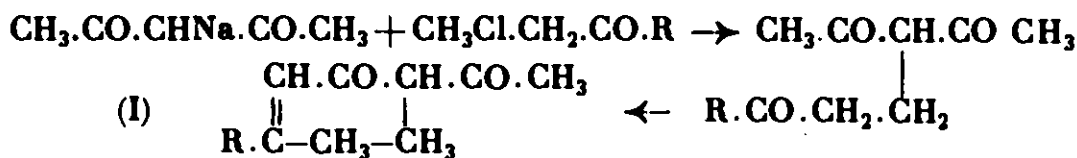


#### 4. Cycle cyclohexénique.

a) Parmi les dicétones, le diacétylpentane seul se cyclise, sous l'action de l'acide sulfurique concentré, en donnant naissance au méthyl-acétyl-cyclohexène :



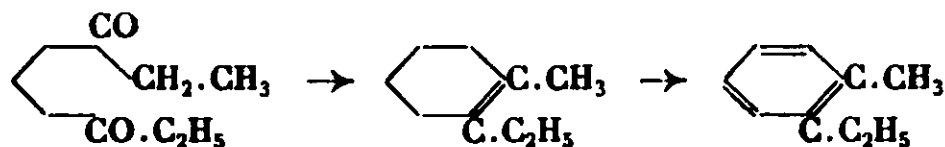
b) Les  $\beta$ -dicétones (I) et les esters  $\beta$ -cétoniques (II), sous forme de leurs dérivés sodés, se condensent avec les cétones  $\beta$ -chloréthylées en conduisant respectivement à des *acidyl-* et des *alcoyl-cyclohexénones* (voir page 289) :



#### 5. Noyau benzénique.

Je range dans le groupe des recherches de E. Biais sur la cyclisation des chaînes carbonées, l'étude suivante qui a trait au passage d'une chaîne cyclique (chaîne cyclohexénonique) à un noyau benzénique.

La méthylcyclohexénone, produit normal de la déshydratation interne d'une  $\delta$ -dicétone, le dipropionylpropane (page 322), perd elle-même une molécule d'eau, lorsqu'on la chauffe avec une solution aqueuse d'acide bromhydrique en tube scellé à 100° pendant quatre heures, en conduisant à l'*o*-méthyléthylbenzène :



Cette réaction de passage, d'autant plus intéressante qu'elle a été pins rarement signalée, vient à l'appui d'un travail antérieur de Knoevenagel relatif à la formation d'une petite quantité de *triphénylbenzène* par déshydratation de la triphénylcyclohexénone à l'aide de chlorure de zinc.

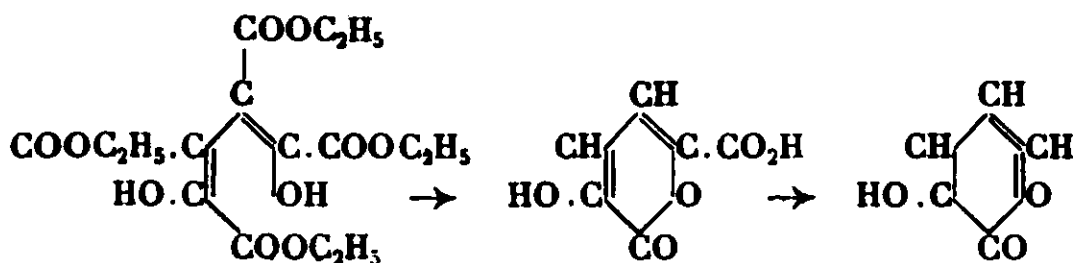
## II. — COMPOSÉS MONO-HÉTÉROCYCLIQUES.

### 1. HÉTÉROCYCLES OXYGÉNÉS.

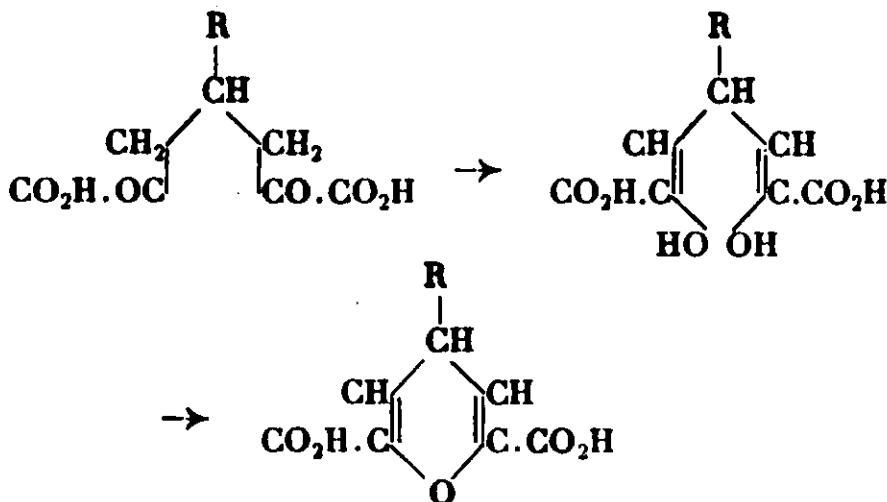
#### *Cycles pyraniques.*

a) *Cycle α-pyranique.* — L'acide α-hydroxy-α-pyrone-carboxylique-3 se forme par cyclisation de l'ester dioxaisuccinique sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué à l'ébullition (voir page 314).

Cet acide perd lui-même facilement une molécule d'anhydride carbonique en conduisant, sous l'action de la chaleur, à la β-hydroxy-α-pyrone, c'est-à-dire à l'acide isopyromucique :



b) *Cycle γ-pyranique.* — Acides γ-pyrane-α,α'-dicarboxyliques. — Les acides α,α'-dicétopiméliques (pages 314, 315) se déshydratent aisément, sous l'action de l'acide sulfurique concentré à la température ordinaire, en donnant naissance aux acides γ-pyrane-α,α'-dicarboxyliques correspondants :



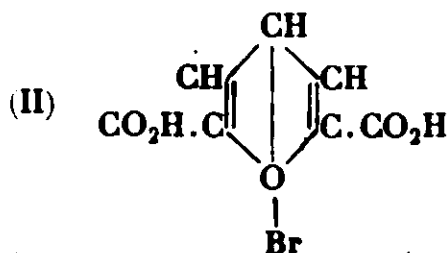
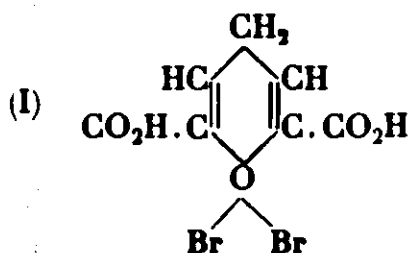
Bien que cette réaction ait été disentée, il semble qu'elle ne puisse donner lieu à aucune autre interprétation qui tienne compte de l'ensemble des faits expérimentaux.

Les acides  $\gamma$ -pyrane- $\alpha,\alpha'$ -dicarboxyliques sont solides, solubles dans l'eau, peu solubles dans les solvants organiques. Ils possèdent toutes les propriétés des diacides et fournissent, entre autres, des dichlorures d'acides cristallisés. Hydrolysés par l'eau en présence de chlorure mercurique, ils régénèrent les acides dicétopiméliques correspondants. Traités par l'ammoniac ou les amines, ils ne donnent aucun dérivé dihydropyridique ou pyridique.

L'atome d'oxygène pyranique ne jouit d'aucune propriété basique, contrairement à ce que l'on pouvait prévoir d'après les travaux de A. Haller et E. Fosse et de Bulow. On n'obtient, en effet, ni chlorhydrate, ni picrate, ni sels doubles d'or ou de platine.

En revanche, cet atome d'oxygène possède des propriétés additives remarquables vis-à-vis des halogènes dont il fixe deux atomes. La constitution des dérivés dihalogénés ainsi obtenus résulte de leur action sur les iodures alcalins en milieu alcoolique.

Le dibromure de l'acide pyranedicarboxylique précipite, dans ces conditions, la quantité théorique d'iode. On peut donc assigner à ce dibromure la formule de constitution (I) :



On pouvait penser que le dibromure (I) perdrait facilement de l'acide bromhydrique avec formation d'un sel de pyryle (il) analogue à ceux que E. Fosse a obtenus dans la série du naphtopyrane. En réalité, l'élimination d'hydracide ne se produit que dans des conditions où la molécule est entièrement décomposée.

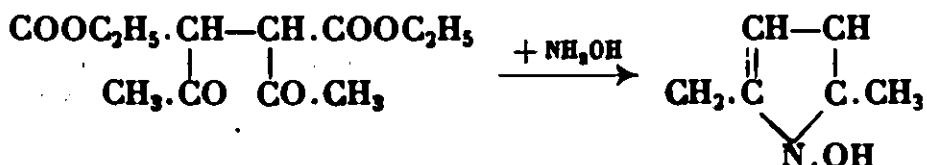
La facilité avec laquelle l'oxygène pyranique fixe les halogènes conduit à modifier l'hypothèse de E. Fosse sur le mécanisme de la formation des sels de pyryle. On peut admettre qu'il n'y ait pas, d'abord, substitution d'halogène au carbone  $\gamma$  avec migration consécutive de l'halogène sur l'oxygène, mais, au contraire, addition de deux atomes d'halogène à l'atome d'oxygène pyranique, puis élimination d'hydracide aux dépens d'un des atomes d'hydrogène du carbone- $\gamma$ . Dans le cas des acides pyrane-dicarboxyliques, les atomes d'hydrogène du carbone- $\gamma$  n'étant pas suffisamment mobiles, la réaction s'arrête à la première phase.

## 2. HÉTÉROCYCLES AZOTÉS.

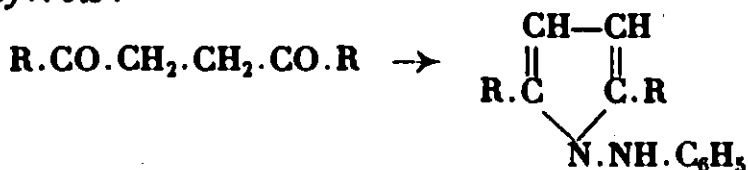
## MONOHÉTÉROCYCLIQUES.

## a) Cycle pyrrolique.

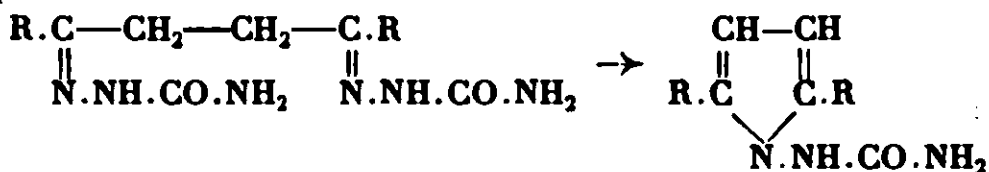
α) *N*-hydroxypyrrols. — L'ester diacétylsuccinique réagit, par son complexe γ-dicétone, avec l'hydroxylamine en conduisant à l'ester diméthyl-*N*-hydroxypyrrol-dicarboxylique (I) qui se dédouble en anhydride-carbonique et diméthyl-*N*-hydroxypyrrol (II) ;



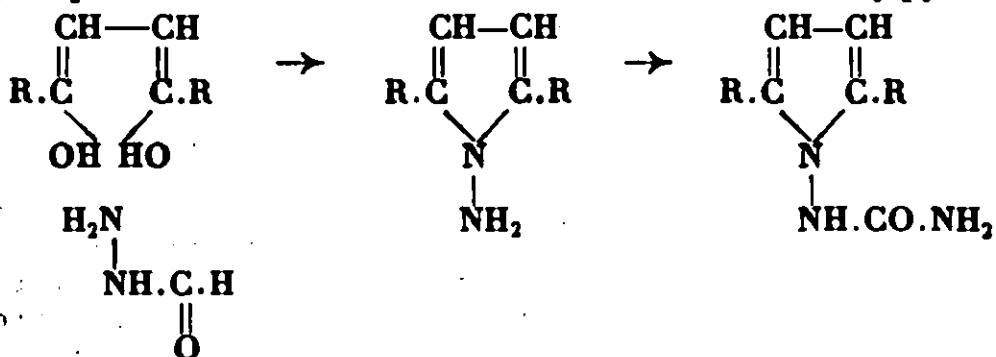
β) *N*-aminopyrrols. — Les hydrazines substituées réagissant avec les γ-dicétones par une seule molécule donnent naissance à des *N*-aminopyrrols. C'est ainsi que la phénylhydrazine engendre des *N*-anilinyrrols :



La semicarbazide, elle, conduit tout d'abord aux disemicarbazones correspondantes qui, cependant, par simple dissolution dans l'acide formique, perdent une molécule de semicarbazide en fournissant des *N*-uréopyrrols dont on ne connaissait jusqu'alors aucun représentant :



R. Blaise a vérifié la constitution de ces composés par l'ensemble des réactions suivantes. Il a tout d'abord préparé les *N*-amino-dialcoylpyrrols en hydratant les dérivés formylaminés correspondants qui résultent eux-mêmes de l'action de la formylhydrazine sur les γ-dicétones. Ces *N*-amino-dialcoylpyrrols, traités par l'acide isocyanique, donnent finalement naissance aux *N*-uréo-dialcoylpyrrols :







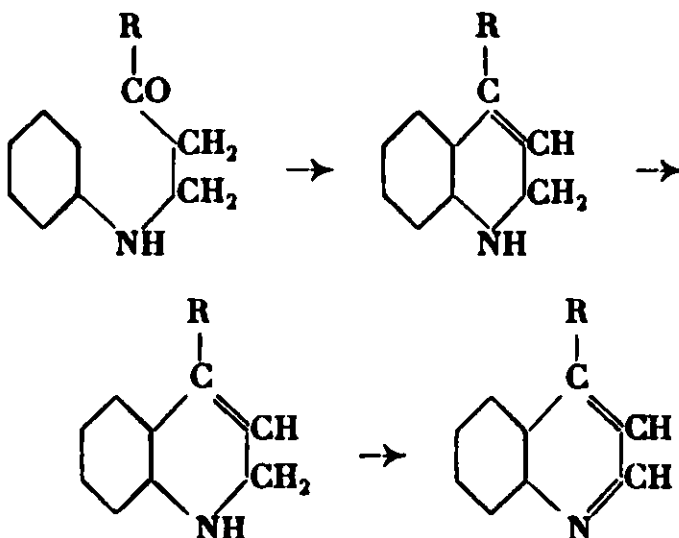
rendement de 60 0/0 en soumettant à l'action d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique sec la dioxime normale du dipropionylpropane.

Le mécanisme de cette réaction de pyridinisation paraît assez obscur, mais il semble ne pouvoir être basé que sur la prise en considération du schéma de Riedel-Hantzsch et non de celui de Körner.

#### b) Cycle quinoléinique.

4. *Alcoylquinoléines*. — Les  $\beta$ -chloréthylcétones (page 289) constituent le point de départ pour l'obtention de ces composés. Si l'on traite une cétone  $\beta$ -chloréthylée par l'aniline (2 molécules) en présence d'eau au B.-M., on obtient la  $\beta$ -anilino-cétone correspondante.

Cette anilino-cétone chauffée au bain-marie avec du chlorhydrate d'aniline en solution dans l'alcool absolu, fournit une 4-*alcoylquinoléine*, en même temps que des bases hydroquinoléiques. Ces dernières peuvent être éliminées par un traitement à l'anhydride acétique qui laisse intacte la base quinoléique :



Plus simplement, on peut chauffer directement, en présence d'alcool absolu, un mélange d'une molécule de cétone chlorée, deux molécules d'aniline et une molécule de chlorhydrate d'aniline.

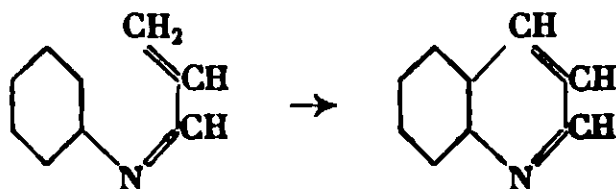
La constitution de ces alcoylquinoléines a été établie avec certitude par leur oxydation qui donne exclusivement naissance à l'acide cinchoninique.

Il est à noter que si l'on cherche à substituer l'acide chlorhydrique au chlorhydrate d'aniline, la cyclisation de la  $\beta$ -anilino-cétone intermédiairement formée ne se fait plus qu'avec de très mauvais rendements. Le chlorhydrate de diéthylamine peut, au contraire, remplacer sans inconvénient le chlorhydrate d'aniline.

B. Biaisé, se basant sur le mécanisme de la formation des alcoyl-4

quinoléines à partir des  $\beta$ -anilino-cétones a été conduit à donner une nouvelle interprétation des réactions de Skraup et de Doebner et Miller.

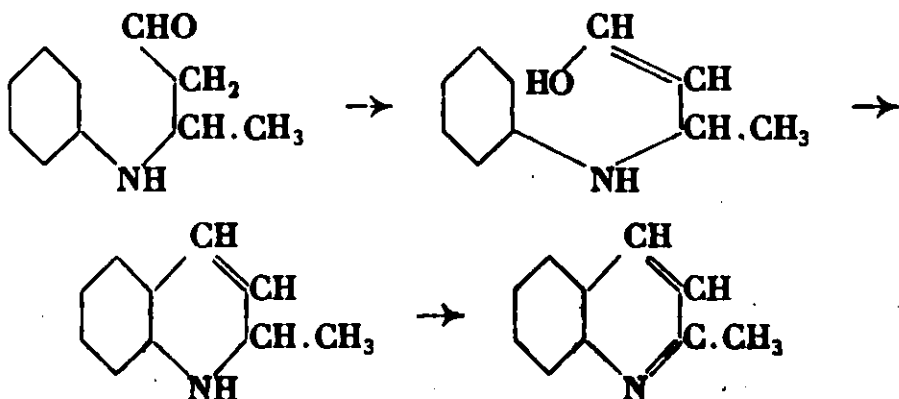
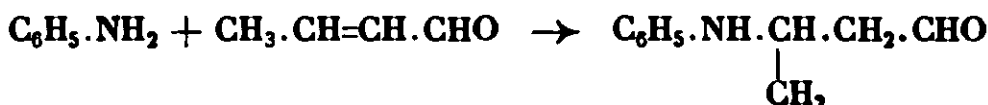
La réaction de Skraup, telle qu'elle était généralement expliquée, comportait, dans sa dernière phase, une oxydation déterminant la cyclisation de l'imine intermédiairement formée :



Or, si un tel processus correspondait à la réalité des faits, on voit immédiatement qu'en appliquant la réaction de Skraup au crotonal et non plus à l'acroléine, on devrait obtenir la méthyl-4 quinoléine, c'est-à-dire la *lépidine*. C'est au contraire, la méthyl-2 quinoléine, c'est-à-dire la *quinaldine* qui prend naissance. On est donc amené à admettre le mécanisme suivant :

L'aniline se fixe sur la double liaison éthylénique de l'aldéhyde éthylénique avec formation d'un  $\beta$ -anilino-aldéhyde analogue aux  $\beta$ -anilino-cétones qui constituent la matière première employée par E. Biaisé dans ses synthèses quinoléiques.

La cyclisation du  $\beta$ -anilino-aldéhyde s'effectue ensuite de la même manière que celle des  $\beta$ -anilino-cétones :



La fonction aldéhyde peut d'ailleurs se trouver à l'état de phényl-imine, la cyclisation, dans ce cas, se produisant par élimination, non plus d'eau, mais bien d'aniline.

On ne saurait objecter que la fixation d'une amine sur une double liaison ne puisse se faire en milieu chlorhydrique, E. Biaisé ayant observé la formation de bases quinoléiques par action directe du chlorhydrate d'aniline sur les cétones  $\beta$ -chloréthylées.

Les vues de E. Biaisé relatives au mécanisme de la réaction de

Skraup peuvent, de toute évidence, être étendues à la réaction de Doebner et Miller.

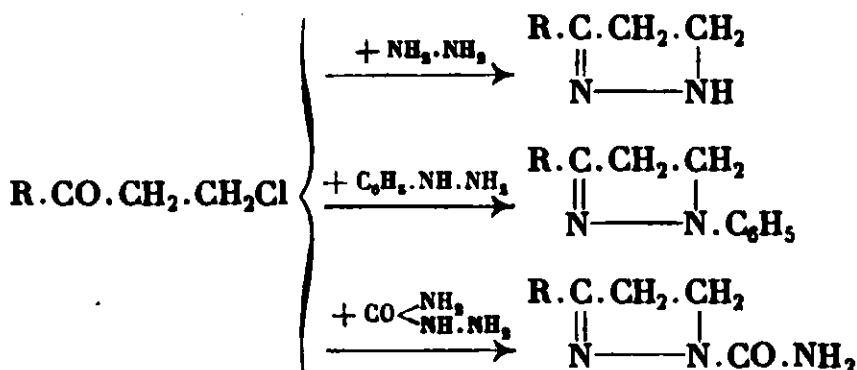
En résumé, d'après E. Blaise, la formation des bases quinoléiques par les réactions de Skraup et de Doebner et Miller peut être expliquée par la succession des trois réactions suivantes : 1° Formation d'un aldéhyde éthylénique- $\alpha, \beta$ ; 2° Fixation d'une arylamine sur la double liaison éthylénique; 3° Cyclisation par la fonction aldéhyde, avec élimination simultanée de deux atomes d'hydrogène.

### III. — COMPOSÉS DIHÉTÉROCYCLIQUES.

#### 1. HÉTÉROCYCLES AZOTÉS.

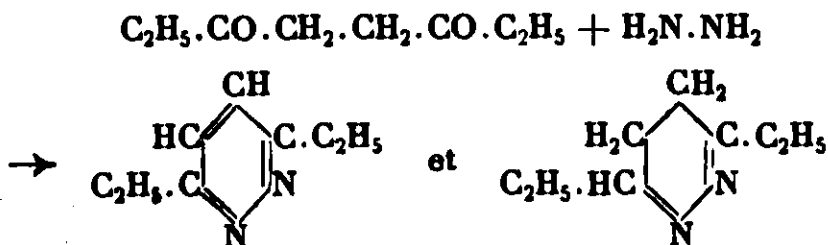
##### a) Cycle pyrazolique.

Les cétones  $\beta$ -chloréthylées (page 289), les cétones vinyliées (page 303) ont encore servi à E. Blaise comme matières premières pour la synthèse de divers composés à chaîne pyrazolique et en particulier de *pyrazolins*, de *phénylpyrazolines* et de *carbamylpyrazolines*, par action respective de l'hydrazine, de la phénylhydrazine et de la semicarbazide. Il se forme comme produits intermédiaires les hydrazones, phénylhydrazones et semicarbazones correspondantes qui se cyclisent aisément par perte d'une molécule d'acide chlorhydrique :



##### b) Cycle pyridazinique.

a) *Alcoylpyridazines*. — Les  $\gamma$ -dicétones se combinent facilement avec une molécule d'hydrazine en donnant naissance non pas aux dihydropyridazines mais bien à un mélange de *pyridazines* et de *tétrahydropyridazine*.

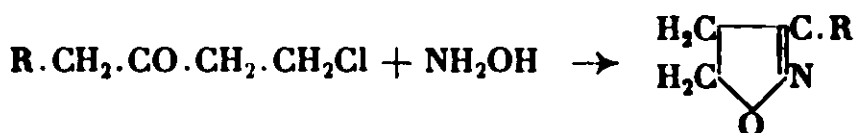


β). *Acides pyridazinone-carboxyliques*. — On conçoit que la réaction précédente puisse être étendue aux acides γ-cétoniques que sont les acides α-cétoglutariques (page 312). Ces acides réagissent, en effet, très facilement avec l'hydrazine en conduisant par cyclisation simultanée aux *acides pyridazinone-carboxyliques* :



## 2. HÉTÉROCYCLES OXYGÉNÉS-AZOTÉS.

*Isoxazolines*. — Les cétones β-chloréthylées qui constituent le point de départ pour la synthèse de divers composés hétérocycliques purement azotés (voir ci-dessus) ont permis à E. Blaise d'obtenir également des *isoxazolines*. Ces cétones chlorées se combinent, en effet, aussi facilement à l'hydroxylamine qu'aux autres réactifs azotés de la fonction cétone, la réaction se doublant d'une cyclisation simultanée :



## VIII. Transpositions moléculaires.

Dans le cours des diverses recherches que je viens d'exposer, E. BLAISE a eu l'occasion d'observer un certain nombre de migrations intramoléculaires relatives, soit d'une part à la double liaison éthylénique, soit d'autre part à des éléments (Halogènes) ou à des radicaux (Alcoyles, carboxéthyle et amines). Je rassemble dans ce Chapitre, à la fois les faits expérimentaux qu'il a notés et l'interprétation qu'il en a donnée.

### I. MIGRATION DE LA DOUBLE LIAISON ÉTHYLÉNIQUE..

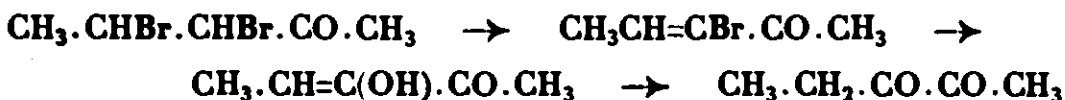
On connaît un grand nombre d'exemples de migrations de la double liaison éthylénique dans les chaînes carbonées. Celles que E. BLAISE a plus particulièrement étudiées portent sur les cétones, les acides et les diacides (acide glutaconique) éthyléniques.

#### I. Allylcétones.

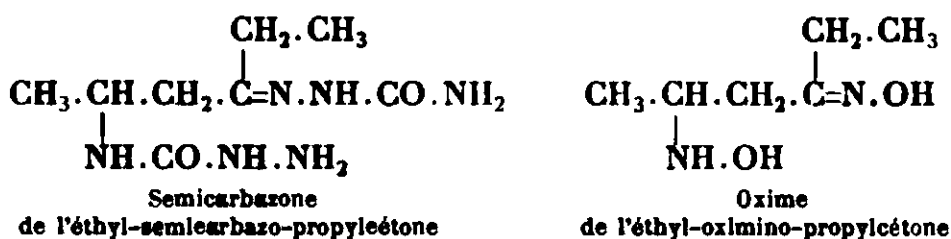
Ces cétones se forment par condensation des nitriles avec l'iodure d'allyle en présence de zinc (p. 298). Si l'on sépare le produit de la réaction, en milieu neutre, par entraînement à la vapeur d'eau, on recueille exclusivement l'*allylcétone* correspondante. En milieu acide, on obtient, au contraire, un mélange de deux cétones dont le point d'ébullition diffère d'environ 10°. Celle qui bout le plus bas est l'*allylcétone*  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{R}$  ; l'autre est la propé-

nylcétone  $\text{CH}_3.\text{CH}=\text{CH}.\text{CO}.\text{R}$  dont la formation ne peut être attribuée qu'à une migration de la double liaison en  $\alpha, \beta$ . Cette migration se produit avec une extrême facilité sous les influences les plus diverses : action de l'acide sulfurique 10 0/0 à l'ébullition, action des hydracides même à  $-80^\circ$ , action de l'éthylate de sodium ou même simple chauffage au B. M. en présence d'une faible quantité de pipéridine. Il résulte de là que les produits d'addition que l'on peut obtenir, dans ces diverses réactions, correspondent non pas aux allylcétone, mais bien aux propénylcétone. Les hydracides, par exemple, se fixent avec production d'une cétone  $\beta$ -halogénée, l'acide sulfurique à l'ébullition conduit à une cétone-alcool  $\beta$  et l'éthylate de sodium donne naissance à une cétone  $\beta$ -éthoxylée.

Il est à noter cependant que le brome, à  $-80^\circ$ , se fixe sur les allylcétone sans qu'il se produise de migration de la double liaison éthylénique. Les bromures ainsi formés se distinguent de ceux que l'on obtient avec les propénylcétone par le fait qu'ils ne donnent pas d' $\alpha$ -dicétone par action des solutions de carbonates alcalins à l'ébullition, contrairement aux bromures  $\alpha, \beta$  obtenus à partir des propénylcétone.

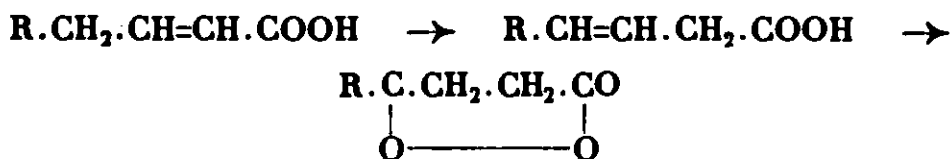


Les deux séries de cétones éthyléniques peuvent d'ailleurs être différenciées par une autre réaction que la précédente. L'hydroxylamine et la semicarbazide donnent avec les allylcétone uniquement les oximes et semicarbazones simples correspondantes tandis qu'avec les propénylcétone, elles fournissent respectivement des *hydroxylamino-oximes* et des *semicarbazone-semicarbazones*, p. ex. avec l'éthylpropénylcétone :



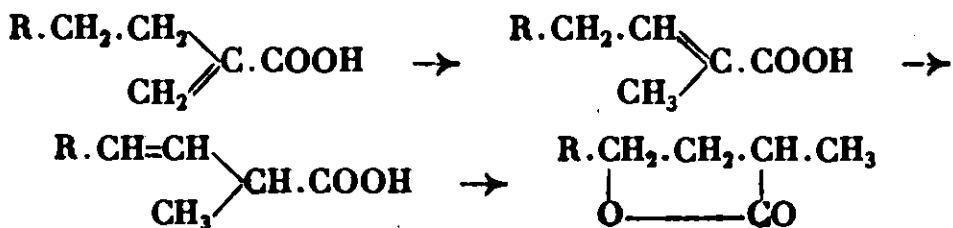
## 2. Acides éthyléniques.

a) *Acides éthyléniques  $\alpha, \beta$  à chaîne normale.* — La transposition de la double liaison sous l'action de l'acide sulfurique soit concentré, soit à 80 0/0, engendre des *acides éthyléniques  $\beta, \gamma$*  qui se transforment spontanément en  $\gamma$ -lactones :



b) *Acides éthyléniques à chaîne normale et double liaison éloignée du carboxyle.* — Ces acides donnent lieu à une migration de leur double liaison, de même sens que la précédente, qui conduit aussi aux *acides  $\beta\gamma$ -éthyléniques* correspondants et, en fait, à des  $\gamma$ -lactones. C'est le cas, par exemple, de l'acide undécylénique qui, dans des conditions convenables, donne naissance à l'*heptylbutyrolactone* avec un rendement presque théorique :

c) *Acides éthyléniques  $\alpha,\beta$  à chaîne ramifiée. Acides  $\alpha$ -alcoylacryliques.* — Dans ce cas, la migration de la double liaison s'effectue d'une chaîne carbonée dans l'autre avec déplacement consécutif dans cette dernière chaîne vers les atomes de carbones  $\beta,\gamma$  :

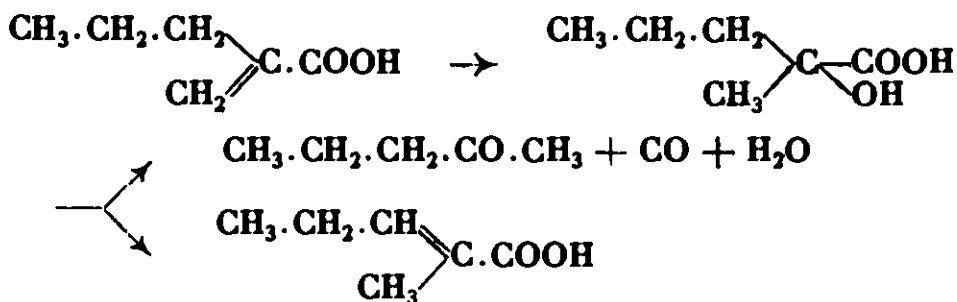


Le terme intermédiaire, c'est-à-dire l'acide  $\alpha,\beta$ -éthylénique à double liaison contenue dans la chaîne la plus longue, peut parfois être isolé : c'est ainsi que l'acide sulfurique transforme, pour une fraction notable, l'acide  $\alpha$ -éthylacrylique en acide tiglique :



Le mécanisme général de la migration de la double liaison dans la chaîne des acides  $\alpha$ -alcoylacryliques paraît reposer sur une suite d'hydratations et de déshydratations successives.

En effet, dans un certain nombre de cas, on observe la formation d'une cétone qui ne peut résulter que de la décomposition d'un acide-alcool  $\alpha$  à fonction alcoolique tertiaire, prenant lui-même naissance par une réaction d'hydratation :



La double liaison ainsi déplacée de la chaîne la plus courte vers la chaîne la plus longue migre en position  $\beta,\gamma$  par hydratation puis déshydratation et l'acide éthylénique  $\beta,\gamma$  formé se cyclise finalement en  $\gamma$ -lactone.

E. BLAISE a déduit de ses recherches sur le comportement des acides  $\alpha$ -alcoylacryliques, les règles suivantes :

Lorsque l'atome de carbone en position  $\gamma$  dans la chaîne carbonée la plus longue est primaire, on obtient un acide  $\alpha,\beta$ -éthylénique

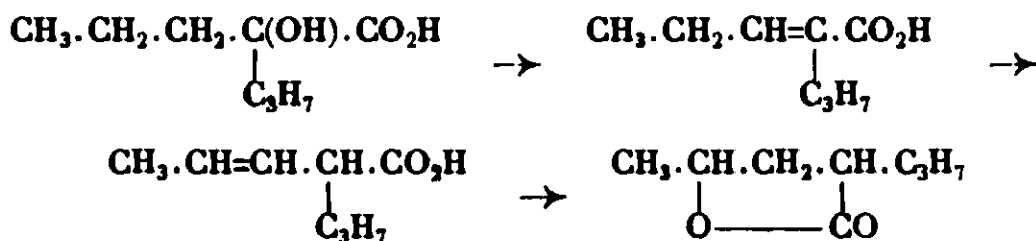
dont la double liaison est contenue dans la chaîne la pins longue. Toutefois, si l'atome de carbone  $\gamma$  est tertiaire, il n'y a pas à proprement parler de migration intramoléculaire de la double liaison: il se forme, par hydratation, un acide-alcool  $\alpha$  dont la décomposition engendre une cétone. Si l'atome de carbone  $\gamma$  est secondaire, la réaction fournit outre la cétone, une  $\gamma$ -lactone.

d) *Acides  $\alpha$ -alcoylhydracryliques.* — On peut, dans ces transformations, substituer les acides  $\alpha$ -alcoylhydracryliques aux acides  $\alpha$ -alcoylacryliques sans que le résultat soit modifié: c'est ainsi que l'acide  $\alpha$ -hydroxycaprylique donne naissance, sous l'action de l'acide sulfurique, à la *n*-butylbutyrolactone.

Comme je l'ai indiqué pour les allylcétones, la migration de la double liaison dans la molécule des acides éthyléniques peut être déterminée, non pas seulement par action de l'acide sulfurique, mais aussi par d'autres agents chimiques ou physiques.

C'est ainsi que l'anhydride phosphorique, déshydrate l'acide  $\alpha$ -éthylhydracrylique avec formation d'une certaine quantité d'acide tiglique.

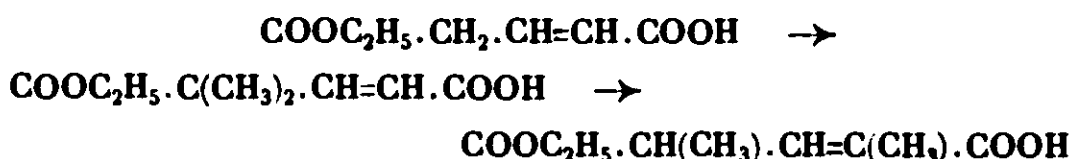
C'est ainsi d'autre part que l'acide  $\alpha$ -hydroxy- $\alpha$ -propyl-*n*-valérique soumis à l'action de la chaleur, donne naissance, à côté de l'acide  $\alpha$ -propyl- $\beta$ -éthylacrylique, à une petite quantité de l'acide éthylénique- $\beta, \gamma$ , isomère du précédent et de la  $\gamma$ -lactone correspondante:



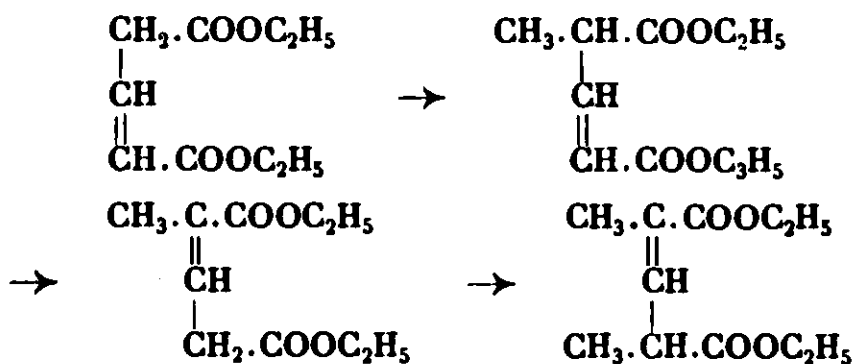
De ce qui précède, il résulte que la méthode de caractérisation des acides  $\beta, \gamma$  éthyléniques indiquée par Fittig et qui repose sur leur transformation en  $\gamma$ -lactones par l'acide sulfurique ne présente pas un caractère de généralité absolue (voir p. 305), certains de ces acides se décomposant ou ne se transformant pas en  $\gamma$ -lactones dans les conditions précisées par Fittig. Elle est cependant applicable, dans certains cas, à la séparation des acides éthyléniques  $\alpha, \beta$  et  $\beta, \gamma$ , la transposition de la double liaison ne se produisant pas, en général, si l'on suit exactement la technique de Fittig.

### 3. Diacides éthyléniques. Acide glutaconique.

Les recherches de E. BLAISE sur les acides alcoylglutariques l'ont amené à reprendre l'étude de l'alcoylation directe de l'acide glutaconique, suivant la méthode de Heinrich, par action successive de l'éthylate de sodium et des halogénures d'alcoyle. Il a montré que la méthylation de l'ester glutaconique, à froid, donne simultanément naissance aux esters diméthyl-2,2 glutaconiques *cis* et *trans* et à l'ester diméthyl-2,4 glutaconique.

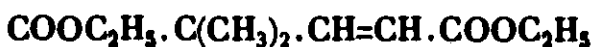


La constitution plane des acides correspondants étant facile à établir par oxydation permanganique, on voit que, si l'on admet que dans la molécule de l'ester glutaconique, les atomes d'hydrogènes du groupe  $\text{CH}_2$  compris entre le carboxyle et la double liaison éthylénique sont seuls acides et substituables, la formation de l'ester diméthyl-2,2 glutaconique s'explique, normalement tandis que celle de l'ester diméthyl-2,4 glutaconique exige une transposition de la double liaison éthylénique. Cette migration a pour résultat d'introduire en position 4 un groupement méthylénique compris entre une fonction ester et une fonction éthylénique, c'est-à-dire un groupement méthylénique acide et, de ce fait, susceptible d'être alcoylé :

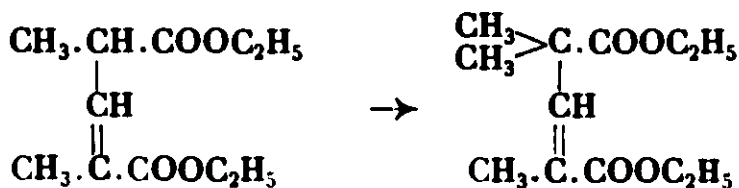


Cette explication est confirmée par l'expérience : l'ester diméthyl-2,2 glutaconique ne donne pas, en effet, de dérivé sodé et, par suite, ne peut plus être alcoylé.

La constitution de cet ester étant parfaitement établie et se traduisant par la formule :



Il en résulte que l'atome d'hydrogène fixé sur un carbone éthylénique uni à une fonction ester, n'est pas acide. La formation d'ester diméthyl-2,4 diméthylglutaconique à partir de l'acide méthyl-2 glutaconique exige donc la création, en position 4, d'un groupement méthylénique acide, c'est-à-dire la migration de la double liaison. Cette conclusion est encore vérifiée par le fait expérimental suivant : l'ester diméthyl-2,4 glutaconique renferme encore un atome d'hydrogène acide car, par action successive de l'éthylate de sodium et de l'iodure de méthyle, il donne naissance à l'ester triméthyl-2,4,4 triméthylglutaconique :





Les dérivés substitués de l'ester glutaconique existent donc sous forme de deux tautomères :



dont l'un contient deux et l'autre, un seul atome d'hydrogène acide. Ces conclusions de l'étude expérimentale de E. BLAISE ont été confirmées ultérieurement, en particulier par les travaux de J. F. Thorpe.

## II. MIGRATION DES ATOMES D'HALOGÈNES.

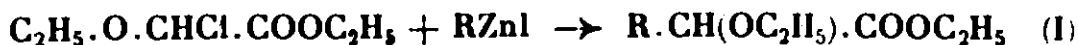
### 1. Chlorocétones.

Les recherches de E. BLAISE sur la préparation des cétones dichlorées au moyen des dérivés organozinciques mixtes, lui ont permis d'observer que l'hydrolyse du cycloacétal mixte hydroxyisobutyrique de la dichloro-méthyléthylcétone fournit, en fait, deux dichlorocétones dont les points d'ébullition diffèrent d'environ 20°. Il s'est attaché à fixer la constitution de ces deux cétones et a pu montrer que celle dont le point d'ébullition est le plus bas, répond à la formule  $\text{CHCl}_2\text{.CO.C}_2\text{H}_5$ , tandis que celle qui bout le plus haut est représentée par la formule  $\text{CH}_2\text{Cl.CO.CHCl.CH}_3$ .

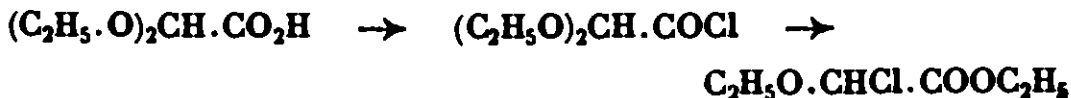
Le cycloacétal initial étant solide et parfaitement homogène, on est ainsi conduit à admettre que l'hydrolyse a déterminé la migration de l'atome de chlore dans la molécule. L'expérience a permis à E. BLAISE de vérifier cette conclusion : si l'on chauffe, en effet, la dichlorométhyl-éthylcétone avec de l'acide chlorhydrique mélangé à de l'acide acétique au B. M. pendant 6 heures, on constate que 50 0/0 de la cétone initiale se sont transformés en di-chloro-1,3 méthyléthylcétone.

### 2. Chlorure de diéthoxyacétyle.

Dans le but d'obtenir des cétones-aldéhydes  $\alpha$ , E. BLAISE a cherché à préparer le chlorure de diéthoxyacétyle en faisant réagir le chlorure de thionyle sur l'acide diéthoxyacétique. Parmi les divers produits qu'engendre cette réaction, il a pu isoler un composé ( $\text{Eb}_{11}$  ; 80°) qui possède bien la composition du chlorure de diéthoxyacétyle sans présenter cependant aucun des caractères habituels des chlorures d'acides. E. BLAISE est parvenu à établir sa constitution d'une part (I) en le traitant par les dérivés organozinciques mixtes, d'autre part (II), en le reproduisant à partir de l'alcoolate de l'ester glyoxylique. Ce corps est, en réalité, l'ester *chloro-éthoxyacétique* ainsi que le prouvent les deux réactions I et II.



Or la formation de cet ester chloro-éthoxyacétique ne peut s'expliquer que par une transposition de l'atome de chlore et d'un groupement éthoxyle dans la molécule du chlorure d'acide diéthoxyacétique initialement formé :

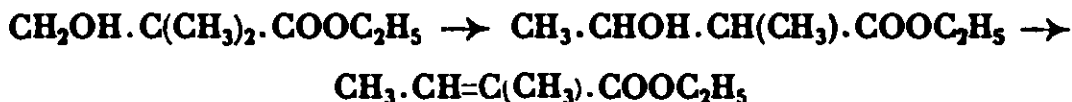


Voir aussi : Bromolactone de l'acide dibromovinyl-diméthylacétique (page 306).

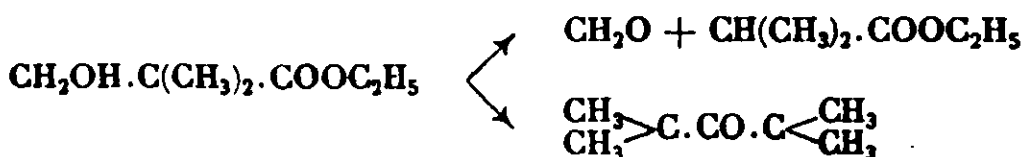
### 3. Migration des groupes alcoyles.

a) *Migration dans la chaîne des acides-alcools-β.* — Au cours de ses recherches sur les acides-alcools α à carbone tertiaire quaternaire. E. BLAISE a constaté que les esters correspondants se déshydrataient sous l'action d'agents tels que l'anhydride phosphorique. Cette déshydratation ne peut évidemment s'expliquer que par transposition atomique intramoléculaire. L'ester hydroxypivalique, par exemple, traité par l'anhydride phosphorique donne naissance à un mélange d'ester *tiglique* et d'une petite quantité d'ester *angélique* et cette réaction nécessite la migration d'un groupement méthyle à l'intérieur de la molécule.

b) *Migration dans la chaîne des cétones-alcools β.* — Des recherches analogues dans la série des cétones-alcools à atome de carbone α quaternaire ont conduit E. BLAISE à admettre que ces cétones soumises à l'action des agents de déshydratation, subissent elles-mêmes une transposition atomique intramoléculaire rendant possible l'élimination d'une molécule d'eau entre l'hydroxyle et l'atome d'hydrogène qui apparaît sur le carbone voisin. C'est ainsi que la β-hydroxy-*pseudo*-butyl-éthylcétone se déshydrate en conduisant au *tiglyléthane* dont la constitution a été établie par synthèse :



Il est à noter que sous l'influence des alcalis, cette même β-hydroxy-*pseudo*-butyléthylcétone subit une autre transposition : la potasse aqueuse à 100/0 à l'ébullition la dédouble en formaldéhyde et éthyl-isopropylcétone, mais il se forme simultanément dans cette réaction une cétone éthylénique, la méthovinyl-isopropylcétone dont la constitution a été établie par voie de synthèse :



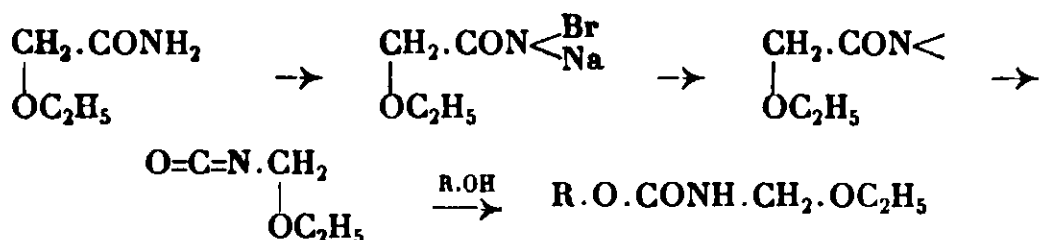
Selon E. BLAISE, mais peut-être conviendrait-il de reprendre ces recherches, la formation de cette cétone éthylénique ne saurait être attribuée à la condensation de l'aldéhyde formique avec l'éthylisopropylcétone résultant du dédoublement de la cétone initiale. Il lui a été impossible, en effet, de la reproduire en condensant ces deux composés en milieu alcalin. Dès lors la méthovinyli-isopropylcétone ne peut prendre naissance qu'à la suite d'une transposition intramoléculaire préalable.

Les schémas I et II mettent en évidence les migrations atomiques qui doivent nécessairement se produire dans les deux premiers cas pour que la déshydratation de l'ester hydroxypivalique d'une part, de la  $\beta$ -hydro-*pseudo*-butyl-éthylcétone d'autre part, soit possible avec formation respective d'ester tiglique et de tyglylthane ;

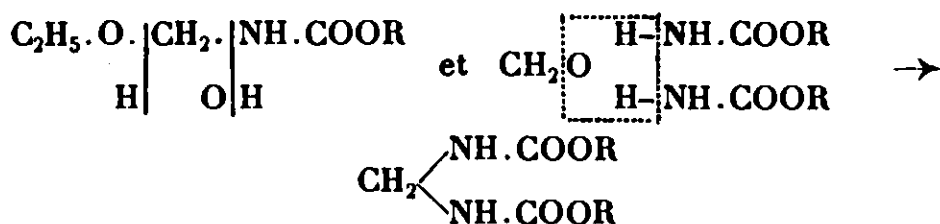
Ces schémas traduisent les deux hypothèses que l'on peut formuler pour expliquer la formation de la méthovinyli-isopropylcétone à partir de la  $\beta$ -hydroxy-pseudobutyl-éthylcétone.

#### 4. Migration du groupement fonctionnel alcool primaire.

A la vérité, cette migration a trait non pas au groupe  $-\text{CH}_2\text{OH}$  libre, mais bien à celle du groupe éther (éthoxyméthyle)  $-\text{CH}_2.\text{O}.\text{C}_2\text{H}_5$ . E. BLAISE a observé qu'en appliquant la méthode d'Hoffmann à l'éthoxyacétamide, il se forme, par migration du groupe éthoxyméthyle du carbone à l'azote, l'éthoxy-uréthane correspondant. H explique cette transposition par le jeu des réactions suivantes :

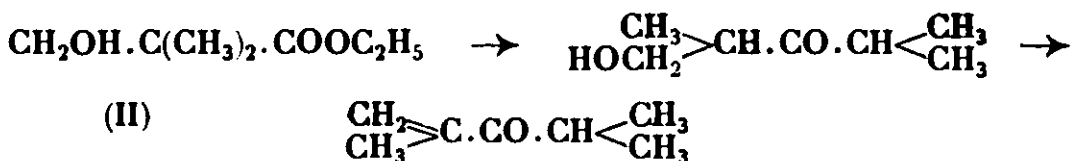
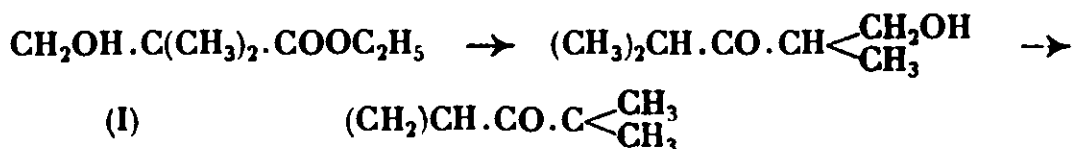


Les alcoxy-uréthanes ainsi obtenus (Bthoxy-nréthane méthylé,  $E_{16}$  105°), hydrolysés par l'acide chlorhydrique 10 0/0 à l'ébullition, se scindent en formaldéhyde et carbonate correspondant qui se combinent avec formation de N-méthylène-diuréthanes :



Ils correspondent, le premier à une migration du groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$  hydroxyméthyle, le deuxième à la migration du groupement méthyle  $\text{CH}_3$ . E. BLAISE n'a pu trancher entre ces deux hypothèses, mais la migration du groupe hydroxyméthyle ne paraît pas

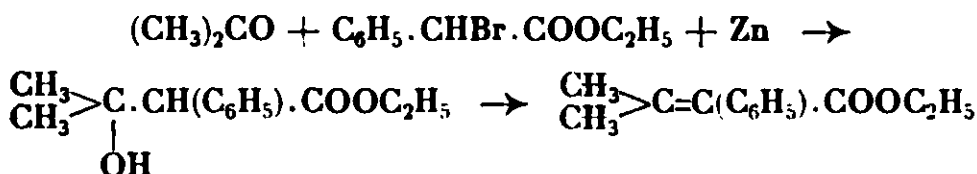
être impossible puisque le travail qui va être exposé au paragraphe suivant met en évidence la migration intramoléculaire du groupement carboxéthyle.



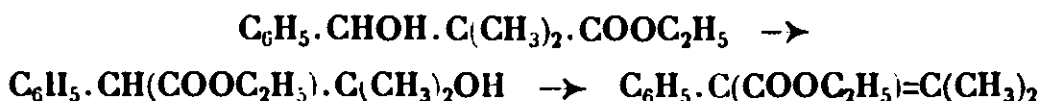
### 5. Migration du groupement carboxéthyle.

C'est encore l'étude de la déshydratation d'un acide-alcool à atome de carbone α quaternaire, l'*acide phénylhydroxypivalique*, pris sous forme d'ester, qui a permis à E. BLAISE de mettre en évidence la migration intramoléculaire du groupement carboxéthyle.

Sous l'influence de l'anhydride phosphorique, en milieu benzénique, l'ester phénylhydroxypivalique, préparé par condensation du benzaldéhyde avec le bromisobutyrate d'éthyle en présence de zinc, se déshydrate, en effet, avec production d'une petite quantité de benzaldéhyde et d'ester isobutyrique, produits normaux de dédoublement, mais, en outre, de l'ester éthylique de l'*acide diméthylatropique*  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  dont la constitution a été établie par oxydation permanganique et que E. BLAISE a préparé, d'autre part, synthétiquement, en condensant l'ester phénylbromacétique avec l'acétone ordinaire en présence de zinc, avec déshydratation consécutive de l'ester diméthylatropique formé :



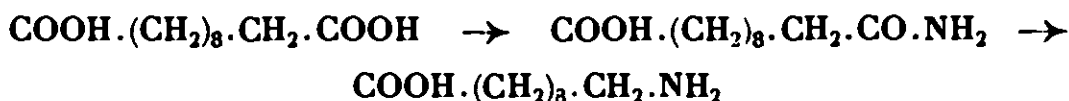
La formation d'ester diméthylatropique à partir de l'ester phénylhydroxypivalique ne peut, dès lors, s'expliquer que par la migration du groupement carboxéthyle à l'intérieur de la molécule :



Il n'est pas impossible, selon E. BLAISE, que cette transposition, mise en évidence dans le cas de la réaction de déshydratation de l'ester phénylhydroxypivalique, puisse se produire dans d'autres cas. C'est ainsi que le passage du bromure de l'acide diméthylisopropénylacétique (I), sous l'action des carbonates alcalins, au



Selon Phookan et Krafft, le dérivé benzoylé de la base qu'ils ont obtenue par action de la chaleur sur la décaméthylène-imine et qu'ils considéraient comme la décaméthylène-imine s'oxyde en un acide benzoyl-1 amino-10 caprique. E. BLAISE ayant préparé synthétiquement cet acide à partir de l'undécane-dioïque-1,11 :



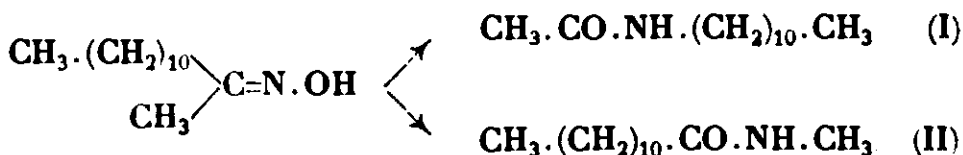
a vérifié que ses constantes physiques diffèrent totalement de celles de l'acide obtenu par Phookan et Krafft. On peut conclure de ce fait que la décaméthylène-imine n'existe pas dans le mélange de bases obtenues par action de la chaleur sur la décaméthylène-imine.

E. BLAISE a étendu, d'autre part, ces recherches à l'octométhylène-diamine et vérifié que, dans ce cas encore, la cyclisation s'accompagne d'une migration intramoléculaire d'un des groupes amine avec formation de l' $\alpha$ -*n*-butylpyrrolidine.

#### 7. *Transposition de Beckmann.*

La transposition des cétoximes s'effectue, lorsque la cétone initiale est dissymétrique, dans les deux sens que l'on peut prévoir, à condition que les deux radicaux carbonés unis au carbonyle ne soient pas très différents.

E. BLAISE a cherché à déterminer si, lorsque ces deux groupes carbonés sont, au contraire, très différents l'un de l'autre, leurs dimensions moléculaires n'orientent pas le sens de la transposition. Il a choisi comme base de cette étude, l'oxime de la méthyl-undécylcétone pour laquelle la transposition peut s'effectuer dans les deux sens suivants :

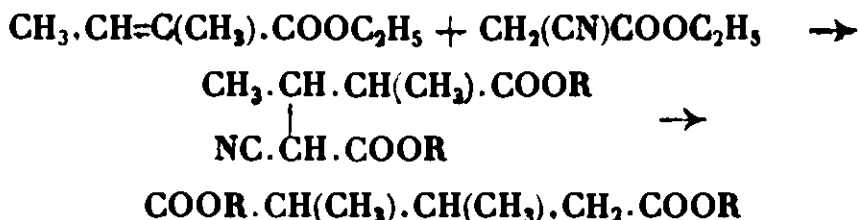


L'expérience lui a montré que la transposition a lieu exclusivement dans le sens (I), l'unique produit de la réaction étant l'amide acétique de l'undécylamine. Les radicaux carbonés fixés sur la fonction oxime orientent donc la transposition qui s'effectue dans un sens tel que le radical le plus léger passe à l'état de groupe acidyle.

#### IX. Réactions de fixation sur la double liaison éthylénique.

##### 1. *Fixation de l'ester cyanacétique sodé sur les esters angélique et tiglique.*

Cette réaction a permis à E. BLAISE de préparer l'acide  $\alpha, \beta$ -diméthylglutarique :



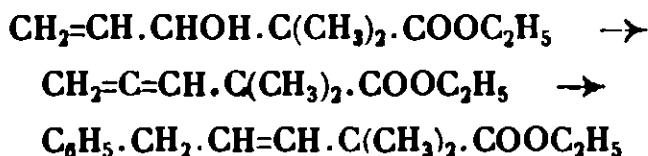
Quel que soit le point de départ, E. BLAISE n'a pu isoler qu'un seul acide  $\alpha,\beta$ -diméthylglutarique, alors qu'en se basant sur les possibilités d'existence d'isomères stéréochimiques de cet acide et sur l'isomérisie *cis-trans* des esters angélique et tiglique, on pouvait prévoir la formation de plusieurs modifications isomériques.

Ce fait expérimental est donc en opposition avec l'obtention des acides tartriques inactif et racémique à partir de l'acide fumarique et respectivement, de l'acide maléique.

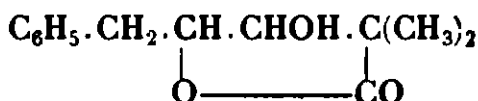
## 2. FIXATION DES HYDROCABBURES BENZÉNIQUES.

L'ester vinyl-hydroxypivalique, obtenu par E. BLAISE en condensant l'acroléine avec l'ester bromisobutyrique en présence de zinc, chauffé avec de l'anhydride phosphorique en milieu benzénique, se transforme en *ester benzyl-diméthyl-vinylacétique*.

On peut expliquer cette réaction en admettant la formation, dans une première phase, d'un ester allénique qui fixe ensuite une molécule de benzène :



La constitution de l'acide ainsi obtenu a été établie par l'oxydation permanganique qui donne de l'acide diméthylmalonique, de l'acide phénylacétique et de l'acide benzoïque à côté de la lactone suivante :



Si l'on remplace le benzène par le toluène, la fixation s'effectue également, mais simultanément en *ortho* et en *para*.

Ces fixations d'hydrocarbures benzéniques sur la double liaison éthylnique présentent un intérêt d'autant plus grand qu'on n'en connaît que de rares exemples.

## X. Travaux inspirés par E. Blaise.

Il est juste de terminer cet exposé des travaux de E. BLAISE qui ont paru sous son nom seul ou associé à celui de ses nombreux

collaborateurs, par l'énumération des recherches qu'il a directement inspirées et dirigées sans que son nom figure cependant dans les publications qui en ont été faites dans les diverses Revues scientifiques.

Cyclisation des esters  $\gamma$ -cétoniques (Cl. Le Peletier de Rosambo).

Sur la constitution de l'acide phthalonique (E. Cornillot).

Contribution à l'étude de la tautomérie dans la série phthalonique et phthalide-carbonique (E. Cornillot).

Action des dérivés organomagnésiens sur l'ester éthylcyanacétique (A. Mavrodin).

Contribution à l'étude des deux fonctions de l'acide  $\alpha$ -camphorique (H. Labib).

Recherches sur l'action des dérivés organomagnésiens sur quelques N-diéthylamides aromatiques et sur les diamines phthaliques N-tétréthylés (N. Maxim).

Sur l'acide dibenzylacétique et quelques-uns de ses amides (N. Maxim).

Action des dérivés organomagnésiens sur le N-diéthylformamide (N. Maxim).

Action des dérivés organomagnésiens sur quelques amides oxaliques (R. Barré).

Remarques sur la préparation du chlorure d'éthoxalyle (R. Barré).

Sur une nouvelle préparation des acides  $\alpha$ -cétoniques (R. Barré).

Action des dérivés organomagnésiens sur l'acide tétraéthylloxalique (R. Barré).

Action des dérivés organomagnésiens sur quelques amides succiniques (Huan Shu Yin).

Action des dérivés organomagnésiens sur les amides complexes (chlorées, éthylées, aminées) (Sou Phou Ti).

Contribution à l'étude des esters acétylacétiques (J. Décombe).

Passage des esters  $\beta$ -cétoniques aux esters  $\beta$ -aminés (J. Décombe).

Sur la N-alcoylation des esters  $\beta$ -aminés (J. Décombe).

Recherches sur la préparation des esters du glycérol, des amino-acides ainsi que des esters mixtes d'acides aminés et d'acides gras (L. Haskelberg).

Recherches sur la préparation des esters glycériques des amino-acides (L. Haskelberg).

Recherches sur les dérivés amino-alcoylés des bases pyridiques et quinoléiques (Tséou Héou Fée).

Condensation d'une amine et du formaldéhyde avec la quino-  
léine et la picoline (Tséou Héou Fée).

Contribution à l'étude de l'hydrogénation catalytique des chlorures d'acides (R. Sauphaener).

Sur une nouvelle méthode d'amination des composés organiques (A. Cocco-Atzeni).

Etude de quelques esters cétoniques et de leurs produits de cyclisation (M<sup>lle</sup> S. Gâteau).

Sur une nouvelle méthode de préparation des polyamines (H. Cerf).

Action des dérivés organomagnésiens sur le bis-diéthylamide sébacique (M<sup>lle</sup> V. Paraskeva).



Oxydation de la méthylnonylcétone au moyen de l'anhydride sélénieux (N. Santi).

Etude de la constitution et des propriétés de quelques hydroxyméthylène-cétones (M. Romet).

Action de quelques dérivés organomagnésiens mixtes sur quelques amides hydroxybenzoïques. Etude des cétones-phénols obtenues (P. L. Couturier).

Sur une méthode de préparation des aldéhydes-alcools (P. Fréon).

**Liste chronologique des travaux scientifiques  
publiés par E. E. BLAISE.**

1895

1. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique (En collaboration avec M. A. BÉHAL). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **13**, p. 753.  
Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **13**, p. 786.

1896

2. Action de l'hypoazotide sur l'acide campholénique. (En collaboration avec M. A. BÉHAL). — *Bull. Soc. Chim.*, t. **15**, p. 25.  
Id. — *C. R.*, t. **121**, p. 256.
3. Synthèse des acides 2.2- et 2.3-diméthyl-pentanedioïques. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **15**, p. 1.238.

1897

4. Action du cyanure de potassium sur les olides-1.4. — *C. R.*, t. **124**, p. 89.
5. Remarques sur les réactions colorées de la quinine. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **17**, p. 434.

1898

6. Synthèse de l'acide térébique. — *C. R.*, t. **126**, p. 349 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 275.
7. Préparation et éthérification de l'acide diméthyl-succinique dissymétrique. — *C. R.*, t. **126**, p. 733 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 387.
8. Nouvelle synthèse de l'acide diméthyl-3.3-pentanedioïque. — *C. R.*, t. **126**, p. 1.153 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 559.
9. Synthèse de l'acide tétra-méthyl-glutarique symétrique. — *C. R.*, t. **126**, p. 1.808 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **19**, p. 546.

1899

10. Sur les chlorures-éthers des acides bibasiques. — *C. R.*, t. **128**, p. 183 et *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 34.
11. Sur l'acide 2.2-diméthyl-glutarique. — *C. R.*, t. **128**, p. 676.
12. Dérivés de l'acide 2.2-diméthyl-glutaramique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. **21**, p. 322.

13. Recherches sur la synthèse de l'acide 2.2-diméthyl-glutarique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 535.
14. Réduction de l'éther cyano-diméthyl-propionique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 542.
15. Préparation et dérivés de l'acide 2.2-diméthyl-glutarique. — *Bull. Soc. Chim.* t. 21, p. 623.
16. Transformation de l'acide 2.2-diméthyl-glutarique en diméthyl-pyrrolldone. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 629.
17. Méthode générale de préparation des acides cétoniques. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 641.
18. Nouvelle synthèse de l'acide lévulique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 647.
19. Synthèse de l'acide 3.3-diméthyl-lévulique. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 715.
20. Synthèse de l'acide diméthyl-hexanonoïque. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 719.
21. Sur les amino-campholènes. (En collaboration avec M. BLANC). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 21, p. 973 et *C. R.*, t. 129, p. 106.
22. Sur la camphénylone. (En collaboration avec M. BLANC). — *C. R.*, t. 129, p. 886.

## 1900

23. Préparation et constitution de la camphénylone. (En collaboration avec M. BLANC). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 164.
24. Sur l'acide 2.2.3-triméthyl-3-oxyadipique. — *C. R.*, t. 130, p. 1.033 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 435.
25. Sur les acides 2.3-diméthyl-glutolactoniques. — *C. R.*, t. 130, p. 1.716 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 23, p. 918.

## 1901

26. Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. — *C. R.*, t. 132, p. 38.
27. Id. — Ethers  $\alpha$ -alcoyl- $\beta$ -cétoniques. — *C. R.*, t. 132, p. 478.
28. Sur les dérivés éthéro-organo-magnésiens. — *C. R.*, t. 132, p. 839.
29. Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. Ethers  $\beta$ -cétoniques non alcoylés. — *C. R.*, t. 132, p. 978.
30. Id. — Cétones. — *C. R.*, t. 133, p. 1.217.
31. Nouvelles réactions des dérivés organo-métalliques mixtes du magnésium. — *C. R.*, t. 134, p. 561.
32. Migration du groupe méthyle dans le camphre. (En collaboration avec M. BLANC). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 27, p. 71.
33. Sur un nouvel acide diméthyl-glutarique. — *C. R.*, t. 134, p. 1.113.

## 1903

34. Sur les acides 2.3-diméthyl-glutariques. — *C. R.*, t. 136, p. 243 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 331.

- 35. Migration du groupe méthyle sous l'influence de l'acide iodhydrique. — *C. R.*, t. 136, p. 381.
- 36. Méthylation et condensation du glutaeonate d'éthyle. — *C. R.*, t. 136, p. 692.
- 37. Sur la méthylation du glutaeonate d'éthyle. — *C. R.*, t. 136, p. 1.140.
- 38. Synthèse de l'acide 2.2-diméthylglutarique. — *C. R.*, t. 136, p. 1.463.
- 39. Sur l'essence de camomille romaine. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 327.
- 40. Sur les acides 2.2-dialcoyl-hydracryliques. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 216 et 567.
- 41. Sur l'undécanal. (En collaboration avec M. GUÉRIN). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 1.202.
- 42. Sur l'undécyléthyl-cétone. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 1.208.
- 43. Action du perchlorure de phosphore sur l'undécylméthyl-cétone. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 29, p. 1.211.

## 1904

- 44. Sur les alcoylallyl-cétones. — *C. R.*, t. 138, p. 284.
- 45. Procédé de préparation des aldéhydes et de dégradation méthodique des acides. — *C. R.*, t. 138, p. 697 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 483.
- 46. Sur les allyl et propényl-cétones. — *C. R.*, t. 138, p. 1.106. Id. — *C. R.*, t. 138, p. 636.
- 47. Sur les acides 2.2-dialcoyl-hydracryliques. (En collaboration avec M. MARCILLY). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 110.
- 48. Sur l'acide bromo-pivalique. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 155.
- 49. Sur les éthers  $\gamma$ -aldéhydiques. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 160.
- 50. Sur l'acide 2.2-méthyl-éthyl-hydracrylique. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 817.
- 51. Action des agents de déshydratation sur l'acide oxy-pivalique. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 31, p. 308.
- 52. Recherches dans la série du pyrane. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. 139, p. 137.
- 53. Sur l'acide vinyl-diméthyl-acétique. (En collaboration avec M. COURTOT). — *C. R.*, t. 139, p. 292.
- 54. Sur l'oxygène quadrivalent. — *C. R.*, t. 139, p. 1.211.
- 55. Sur le nonyl-glycol et ses dérivés. (En collaboration avec M. HOUILLON). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 37, p. 960.

## 1905

- 56. Sur l'oxygène quadrivalent. — *C. R.*, 140, p. 661.
- 57. Sur les alcoyl-allyl-cétones. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 39.
- 58. Migration de la liaison éthylénique dans les alcoyl-allylcétones. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 43.
- 59. Fixation des dérivés organo-magnésiens sur la liaison éthylé-

- nique. (En collaboration avec M. COURTOT). — *C. R.*, t. 140, p. 372.
60. Migration de la liaison éthylénique dans les acides alcoylacryliques. (En collaboration avec M. LUTTRINGER). — *C. R.*, t. 140, p. 148 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 816.
61. Caractérisation des lactones au moyen de l'hydrate d'hydrazine. Id. — *C. R.*, t. 140, p. 790.
62. Sur les acides 2-alcoyl-hydracryliques. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 635.
63. Sur les acides-aldéhydes  $\gamma$ . (En collaboration avec M. COURTOT). — *C. R.*, t. 141, p. 41.
64. Transpositions dans la déshydratation des éthers-alcools  $\beta$ . Id. — *C. R.*, t. 141, p. 724.
65. Sur les acides 2-alcoyl-acryliques. (En collaboration avec M. LUTTRINGER). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 760.
66. Lactonisation de l'acide undécylénique. (En collaboration avec M. HOUILLON). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 33, p. 928.
67. Remarques au sujet de deux mémoires de MM. AHRENS et STAPLERR. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 90.
68. Constitution des acides diméthyl-vinyl-acétiques. (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 151.
69. Recherches dans la série du pyrane. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. 142, p. 452.
70. Sur les chloréthyl et vinyl-cétones. (En collaboration avec M. MAIRE). — *C. R.*, t. 142, p. 215.
71. Stéréoisomérisation dans les acides non saturés acycliques. (En collaboration avec M. P. BAGARD). — *C. R.*, t. 142, p. 1087.
72. Déshydratation anormale des éthers-alcoyl-oxypivaliques. (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 360.
73. Relations entre les groupements fonctionnels en positions éloignées. Imines. (En collaboration avec M. HOUILLON). — *C. R.*, t. 142, p. 1541.
74. Lactonisation des acides 2.2-diméthylés-3.4 non saturés. (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 580.
75. Migration du carboxyle. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 589.
76. Relations entre les groupements fonctionnels en positions éloignées. Décaméthylène-imine. (En collaboration avec M. HOUILLON). — *C. R.*, t. 143, p. 361.
77. Réponse à M. VOERMANN. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 666.
78. Sur les acides-aldéhydes  $\gamma$ . (En collaboration avec M. COURTOT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 989.
79. Sur les anhydrides d'acides bibasiques. (En collaboration avec M. HOUILLON). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 35, p. 199

80. Sur les acides 2.6-dicétopiméliques. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 1, p. 75.

81. Sur les acides pyrane-dicarboniques (en collaboration avec M. GAULT). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, p. 129.
82. Stéréo-isomérisie dans les acides non saturés acycliques. (En collaboration avec M. P. BAGARD). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 11, p. 111; et *Physikalisch-chemisches Centralblatt*. t. IV, p. 599.
83. Sur les cétones chloréthylées et vinylées acycliques. Méthode de synthèse des 4-alcoyl-quinoléines. (En collaboration avec M. M. MAIRE). — *C. R.*, t. 144, p. 93.
84. Fixation des dérivés sodés sur les cétones vinylées. Id. — *C. R.*, t. 144, p. 572.
85. Synthèse au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Cétones non saturées acycliques. Id. — *C. R.*, t. 145, p. 73.
86. Sur la constitution des dérivés ergano-métalliques mixtes du magnésium. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 1, p. 610.
87. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Constitution des cétones acétoxylées. — *C. R.*, t. 145, p. 1.285.

## 1908

88. Cétones-alcools- $\beta, \alpha, \alpha$ -dialcoylées. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. (En collaboration avec M. HERMAN). — *C. R.*, t. 146, p. 479.
89. Sur les alcoyl-vinyl-cétones et les cétones chloréthylées correspondantes. (En collaboration avec M. MAIRE). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 625.
90. Sur les cétones-alcools- $\beta, \alpha, \alpha$ -dialcoylées. Migration sous l'influence des alcalis. (En collaboration avec M. HERMAN). — *C. R.*, t. 146, p. 700.
91. Synthèses au moyen des cétones chloréthylées et vinylées. (En collaboration avec M. MAIRE). — *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 413.
92. Fixation des amines sur la double liaison des cétones vinylées. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 543.
93. Id. — 4-alcoyl-quinoléines. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 658.
94. Sur les 4-alcoyl-quinoléines. Mécanisme des réactions de DOBNER et MILLER. Id. — *Bull. Soc. Chim.*, t. 3, p. 667.
95. Sur les cétones-alcools- $\beta, \alpha, \alpha$ -dialcoylées. Transpositions par déshydratation. (En collaboration avec M. HERMAN). — *C. R.*, t. 146, p. 1.326.
96. Recherches sur les céto-acides bibasiques, (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. 147, p. 198.

## 1909

97. Produits de saponification de l'éther dioxalsuccinique. (En collaboration avec M. H. GAULT). *C. R.*, t. 148, p. 176.
98. Id. — Acide isopyromucique. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *C. R.*, t. 148, p. 914.

99. Synthèses aux moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Acides cétoniques et dicétones acycliques. (En collaboration avec M. A. KOEHLER). — *C. R.*, t. 148, p. 489 et *Bull. Soc. Chim.*, t. 5, p. 631.
100. Cyclisation des dicétones. Id. — *C. R.*, t. 148, p. 1.401.
101. Sur la lactonisation des acides-alcools. Id. — *C. R.* t. 148, p. i.772.
102. Cétones-alcools et cétones non saturées acycliques. (En collaboration avec M. MAIRE). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 15, p. 556.
103. Sur les cétones-alcools  $\beta, \alpha, \alpha$ -dialcoylées. (En collaboration avec M. HERMANN). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 17, p. 371.

1910

104. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. Acides cétoniques acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 215.
105. Sur les cétones-alcools  $\beta, \alpha, \alpha$ -dialcoylées. (En collaboration avec M. I. HERMAN). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 20, p. 173.
106. Réduction des acides cétoniques-acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). Lactonisation des acides-alcools. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 410.
107. Réduction des dicétones acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 416.
108. Sur la cyclisation des acides cétoaiques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 710.
109. Sur la cyclisation des dicétones acycliques. (En collaboration avec M. KOEHLER). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 7, p. 655.

1911

110. Action des chlorures des acides  $\alpha$ -aleoxylés sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc. (En collaboration avec M. PICARD). — *C. R.*, t. 152, p. 268.
111. Id. — *C. R.*, t. 152, p. 446.
112. Sur l'éther chloro-éthoxyacétique. Son emploi dans la synthèse des acides-alcools  $\alpha$ . (En collaboration avec M. PICARD). — *C. R.*, t. 152, p. 960.
113. Sur les céto-diacides acyliques. (En collaboration avec M. H. GAULT). — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9, p. 451, 458 et 588.
114. Sur les acides céto-glutariques et les acides-aldéhydes de la série succinique. — *C. R.*, t. 153, p. 71.
115. Sur les cétones-alcools- $\beta, \alpha, \alpha$ -dialcoylées. (En collaboration avec M. I. HERMAN). — *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 23, p. 522.
116. Sur les dérivés organo-métalliques mixtes du zinc et leur emploi dans la synthèse organique. Conférence. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. 9,

1912

117. Synthèses au moyen des dérivés organo-métalliques mixtes du zinc, cycloacétals mixtes. — *C. R.*, t. 154, p. 596.

118. *Id.* — Aldéhydes. — *C. R.*, t. **154**, p. 1.086.  
119. Action des chlorures  $\alpha$ -alcoylés sur des dérivés organo-zinciques mixtes. (En collaboration avec M. PICARD). — *A.* (8), t. **25**, p. 253.  
120. Acides  $\alpha$ -alcoyl-alcoylacétiques. *Id.* — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **11**, p. 537.  
121. Action des chlorures  $\alpha$ -alcoylés sur les dérivés organo-zinciques mixtes. *Id.* — *A.* (8), t. **26**, p. 258.  
122. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Cétones  $\alpha$ -halogénées. — *C. R.*, t. **155**, p. 46.  
123. *Id.* — Cétones polyhalogénées. Constitution de la trichloracétone. — *C. R.*, t. **155**, p. 1.252.

## 1913

124. Migration du chlore dans les cétones halogénées. — *C. R.*, t. **156**, p. 793.  
125. Sur l'acide-aldéhyde succinique (avec M. CARRIÈRE). — *C. R.*, t. **156**, p. 239.  
126. Caractérisation des cétones halogénées. — *C. R.*, t. **156**, p. 1.549.  
127. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Préparation des acides  $\alpha$ -cétoniques. — *C. R.*, t. **157**, p. 1.440.

## 1914

128. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Dicétones 1.4-acycliques. — *C. R.*, t. **158**, p. 504.  
129. Cyclisation des dicétones-1.4. — *C. R.*, t. **158**, p. 708.  
130. Dérivés hydroxylaminiques des dicétones-1.4. — *C. R.*, t. **158**, p. 1.666.  
131. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Aldéhydes. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **15**, p. 661.  
132. *Id.* — Cétones  $\alpha$ -chlorées. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **15**, p. 666.  
133. *Id.* — Cétones polyhalogénées. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **15**, p. 728.

## 1915

134. Sur la caractérisation des cétones chlorées. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **17**, p. 425.

## 1916

135. Synthèses au moyen des dérivés organo-zinciques mixtes. Préparation des acides  $\alpha$ -cétoniques. — *Bull. Soc. Chim.* (4), t. **19**, p. 10.

## 1920

136. Action de l'hydrazine sur les dicétones-1,4 acycliques. — *C. R.*, t. **170**, p. 1.324.  
137. Action des hydrazines substituées sur les dicétones-1,4. — *C. R.*, t. **171**, p. 34.

## 1921

138. Dérivés des dicétones-1.4 et semicarboxides. — *C. R.*, t. 172, p. 221.  
139.  $\delta$ -Dicétones acycliques. — *C. R.*, t. 173, p. 313.

## 1922

140. Action du chlorure de thionyle sur les acides  $\alpha$ -hydroxylés. (En collaboration avec M<sup>lle</sup> M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. 174, p. 1.173-1.553.  
141. Synthèses au moyen des dérivés organozinciques mixtes. Propylglyoxal. — *C. R.*, t. 175, p. 1.216.

## 1924

142. Sur les  $\alpha$ -dicétones. (En collaboration avec M<sup>lle</sup> M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. 180, p. 1.345.  
143. Passage des  $\delta$ -dicétones aux composés pyridiques. (En collaboration avec M<sup>lle</sup> M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. 180, p. 1.750.  
144. Nouvelle synthèse de l' $\alpha$ -*n*-propylpyrrolidine. (En collaboration avec M. E. CORNILLON). — *C. R.*, t. 178, p. 186, p. 1.617.

## 1925

145. Transformation des dialcoylcyclohexénones en dialcoylbenzènes. (En collaboration avec M<sup>lle</sup> M. MONTAGNE). — *C. R.*, t. 181, p. 122.

## 1926

146. Recherches sur la transposition des groupements fonctionnels. (En collaboration avec M. L. MULLOTIS). — *C. R.*, t. 181, p. 122,

## 1927

147. Sur la constitution des chlorures d'acides  $\alpha$ -acétoxylés. (En collaboration avec M. HERZOG). — *C. R.*, t. 184, p. 1.332.
-



## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SEANCES

---

SÉANCE DU 28 FÉVRIER 1941.*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. EVARD, DROUILLY, THOMAS et l'INSTITUT de CHIMIE de la FACULTÉ des SCIENCES de PARIS.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. LAPLACE (Georges), Ingénieur-Chimiste E. P. C. I., 6, rue de la Grange, Montgeron (Seine-et-Oise), présenté par MM. LEBEAU et GUÉRIN.

USINES CHIMIQUES des LABORATOIRES FRANÇAIS à Romainville (Seine), présenté par MM. PENAU et DELABY.

M. BOURSTYN (Maurice) Ingénieur-chimiste E. P. C. I., 61, rue d'Hauteville. Paris, (10<sup>e</sup>), présenté par MM. CHARLOT et BELOT.

Les plis cachetés suivants ont été déposés :

N° 830, le 17 février par M. R. QUELET ; n° 831, par M. R. LOISY.

La Société a reçu :

*Mécanisme de l'attaque sulfurique de quelques produits arsénicaux simples.* Thèse de doctorat ès sciences physiques, par M. G. PETIT, 1941, Paris, Masson et Cie, éditeurs.

*Contribution à l'étude de la réduction des oxydes de fer en présence de substances étrangères,* par M. F. OLMER, Docteur ès Sciences physiques de l'Université de Strasbourg, 1941. Imprimerie A. Roy, Lyon.

*Le bois carburant.* Appendice au livre La distillation du bois, par M. G. DUPONT, Professeur à la Sorbonne, Paris, Gauthier-Villars, 1941.

A la demande de M. LOISY, le Président ouvre les plis cachetés suivants qui seront publiés au *Bulletin*.

N° 816 déposé le 1<sup>er</sup> avril 1940. I. *Note sur le principe d'une méthode d'étude de la porosité.* II. *Sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs.*

N° 847 déposé le 1<sup>er</sup> avril 1940. I. *Sur la conservation des charbons actifs humides en présence d'oxygène.* II. *Recherches sur le point de transformation des charbons actifs humides entre les limites de la température ambiante.*

N° 827 déposé le 26 juin 1940. *Sur la fusion de l'eau et du benzène fixé sur deux corps poreux.*

*Présidence de M. L. HACKSPILL, vice-président.*

Le Président donne la parole à M. G. DUPONT, pour une conférence *Sur les carburants de remplacement*. Cet exposé de grande actualité où les travaux du conférencier entraînent pour une grande part a été suivi avec un très vif intérêt par l'assistance. De nombreux applaudissements soulignèrent les remerciements que le Président de la séance adressa à M. Dupont.

Cette conférence paraîtra prochainement dans notre *Bulletin*.

---

SÉANCE DU VENDREDI 14 MARS 1941.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Le Procès verbal de la Séance précédente est adopté :

Sont nommés membres : MM. LAPLACE et BOURSTYN et les USINES CHIMIQUES DES LABORATOIRES FRANÇAIS.

Est présenté pour être nommé Membre :

M. POINTET (René), 101, avenue de Gennevilliers, Villeneuve-la-Garenne (Seine), présenté par MM. R. DELABY et G. CHAMPETIER.

M. J. A. GAUTIER expose l'action halogénante de l'oxychlorure de phosphore sur quelques amino-éthanol à azote nucléaire.

L'oxychlorure de phosphore se comporte comme halogénant vis-à-vis du chlorure de pyridinium-éthanol, qu'il transforme en chlorure de  $\beta$ -chloréthylpyridinium par échange de l'hydroxyle alcoolique contre un atome de chlore. On réalise encore aisément le même échange par estérification directe à l'aide de  $\text{ClH}$ .

L'halogénéation par  $\text{POCl}_3$  rapproche la base pyridinium-éthanol de la choline ; une réaction identique s'observe cependant dans le cas d'amino-éthanol cycliques qui s'écartent du type choline par la trivalence de leur atome d'azote (hydroxyéthyl- $\alpha$ -pyridone).

L'aptitude à l'halogénéation mise ainsi en évidence permet d'accéder aux pyridiniums et aux  $\alpha$ -pyridones N-chloroalcoylés à atome d'halogène terminal.

M. J. AMIEL apporte une Contribution à l'étude du moment magnétique de l'ion cuivrique.

M. J. AMIEL, reprenant l'étude du paramagnétisme des solutions aqueuses de chlorure, sulfate, nitrate de cuivre bivalent, à 20° C, montre que cette méthode ne permet pas d'atteindre le moment magnétique des ions  $\text{Cu}^{++}$  à cause des phénomènes d'hydratation.

Ceci est en accord avec les travaux antérieurs de M. Amiel sur le magnétisme de certains cupritétrachlorures organiques. L'hydratation variant avec la température, les mesures qui avaient été faites pour rechercher si la loi de Weiss est valable pour ces solutions sont illusoires.

Un mémoire détaillé paraîtra ultérieurement au *Journal de Physique et le Radium*.

M. A. BOULLÉ fait une communication sur les *métaphosphates de calcium*.

Les métaphosphates de calcium étudiés sont :

1° Les métaphosphates insolubles provenant de la déshydratation de l'orthophosphate monocalcique ;

2° Le trimétaphosphate obtenu par l'intermédiaire du sel d'argent correspondant ;

3° Le métaphosphate amorphe résultant de la précipitation de  $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$  par l'hexamétaphosphate de sodium (sel de GRAHAM).

L'analyse thermique différentielle et les spectres de poudres montrent que la calcination de ces divers produits conduit toujours à haute température à une même variété : le métaphosphate B insoluble. Le point de fusion de ce corps a été précisé : la trempe du liquide donne un verre dont le recuit a été étudié.

#### *L'hydrogénation de l'acétylène ;* par MM. DUPONT et LOMBARD.

Les auteurs rappellent les travaux de Sabatier et Senderens et divers autres expérimentateurs sur le sujet. Après avoir remarqué que la réaction est difficile à réaliser en grand en raison de la grande quantité de chaleur dégagée, les auteurs indiquent pour éliminer cette chaleur un procédé qui consiste à diluer le mélange d'hydrogène et d'acétylène dans un volume quadruple des gaz ayant déjà réagi.

Le gaz obtenu contient 90 0/0 de l'acétylène et de l'hydrogène mis en œuvre ; sa composition moyenne est :

$\text{C}_2\text{H}_2$  60 0/0 ;  $\text{H}_2$  18 0/0 ; carbures divers 22 0/0.

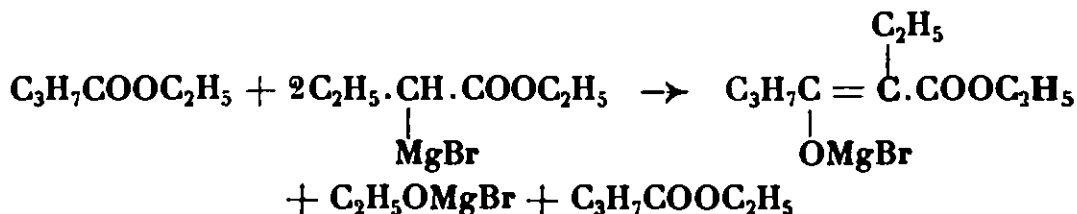
*Condensation des éthers  $\alpha$ -bromés avec les éthers-sels en présence de magnésium ;* par M<sup>me</sup> Marthe MONTAGNE et M. Maurice ROCH.

En condensant l' $\alpha$ -bromobutyrate d'éthyle avec le butyrate d'éthyle absolu et le magnésium, on prépare l'ester butyryl-butyrique avec un rendement très supérieur à celui que donnent les condensations de Zeltner (*Ber.*, 1908, 41, 589). Mais la réaction s'accompagne de la réduction d'environ 10 0/0 de l'ester  $\beta$ -cétonique en éthyl-2-hydroxy-3-hexanoate d'éthyle ; ces 2 corps sont inséparables par distillation.

Si on ajoute du chlorure de butyryle au produit de la condensation magnésienne, avant hydrolyse, on aboutit à un mélange d'ester

dibutyrylbutyrique et d'éthyl-2-butyroxy-3-hexanoate d'éthyle. Par hydrolyse sulfurique, à froid, le premier de ces corps donne de l'ester  $\alpha$ -butyrylbutyrique parfaitement pur, le second reste inaltéré.

Il est probable que la condensation magnésienne fait intervenir le groupe éther-sel du butyrate d'éthyle; on peut la représenter par le schéma :



Contrairement aux indications de Hahn et Lapworth (*C. R.*, 1903, 11, 344), le bromacétate d'éthyle dans l'acétate d'éthyle, réagit avec le magnésium en donnant de l'acétylacétate d'éthyle; le bromacétate d'éthyle se comporte donc comme le chloracétate d'éthyle étudié par Sommelet et Hamel (*Bull. Soc. Chim.*, 1921, 29, p. 545).

SÉANCE DU VENDREDI 28 MARS 1941.

Présidence de M. FAURÉ-FRÉMIET, *Président*  
de la Société de Chimie Physique.

Le procès verbal de la Séance précédente est adopté.

Est nommé Membre: M. POINTET.

Sont présentés pour être nommés Membres :

MM. HUBERT (Jean), Docteur en Pharmacie, 50, boulevard de Port-Royal, Paris (5<sup>e</sup>), présenté par MM. DELABY et CHARONNAT.

M. PELOU (Maurice), Ingénieur des Arts et Manufactures, Rédacteur en Chef de « Science et Industrie », 5, rue Catulle Mendès, Paris (17<sup>e</sup>), présenté par MM. PALFRAY et SABETAY.

M. MICHEL (Serge), Ingénieur I. C. P., Villa d'Ormesson, Choisy-le-Roi (Seine), présenté par MM. LEBEAU et H. P. GUÉRIN.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

*La technique des Industries Chimiques*, n° 291 bis, Science et Industrie, 29, rue de Berri, Paris, présenté par M. R. DELABY, Secrétaire Général.

*Le mirage de l'Iode*, par M. L. M. BERNARD. Préface de M. G. ROCHÉ. Société d'Éditions Géographiques, Maritimes et Coloniales. Paris 1939.

*La Chimie Économique*, par M. L. M. BERNARD, Rousseau et Cie Editeurs, Paris 1934.

Le PRÉSIDENT donne la parole à M. G. PETIT pour une première conférence sur la *Cinétique chimique: Théorie du processus chimique simple*, puis à M. M. LETORT pour une deuxième conférence également sur la *Cinétique chimique, Analyse du mécanisme de la Réaction globale*.

Ces deux exposés extrêmement clairs et fortement documentés furent suivies avec le plus grand intérêt par les membres de la *Société de Chimie Physique* et de la *Société Chimique de France* et donnèrent lieu à d'importantes discussions. Les chaleureux applaudissements soulignèrent les remerciements que le Président de la Société de Chimie Physique adressa aux deux Conférenciers.

Ces conférences seront publiées au *Bulletin*.

---

## Société chimique de France. — Section de Bordeaux

---

SÉANCE DU 30 JANVIER 1941

Présidence DE M. GÉNEVOIS, Vice-Président.

*Sur la préparation du chlorure d'éthylmercure;*

par MM. G. VITTE et P. MESNARD.

Deux méthodes ont été employées pour la préparation du chlorure d'éthylmercure: celle de Maynard (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2108), et celle de Frankland et Duppa (*Lieb. Ann.*, 1864, **130**, 105).

La première consiste à faire réagir de l'iodure d'éthyle sur du mercure: elle n'a donné que des résultats peu satisfaisants.

La seconde au contraire a conduit à des rendements intéressants, le chlorure d'éthylmercure est préparé par action du chlorure de mercure-II sur le mercure-diéthyle.

*Préparation du mercure-diéthyle*: on fait réagir l'iodure d'éthyle sur l'amalgame de sodium en présence d'acétate d'éthyle: le dérivé organo-mercurique est additionné d'eau distillée et entraîné à la vapeur par chauffage au bain d'huile à 120°. Il est purifié par agitation avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 20 0/0, lavage à l'eau distillée, enfin par distillation.

66 g. d'iodure d'éthyle ont fourni 17 g. de mercure-diéthyle pur (rendement: 31 0/0) celui-ci se présente sous la forme d'un liquide huileux incolore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble également dans les hydrocarbures.

Eb: 159°

$d_{23}^{20}$ : 2,42346

$n_D^{23}$ : 1.55990

*Préparation du chlorure d'éthylmercure* : on condense ce mercure-diéthyle avec le chlorure de mercure-II d'après l'équation :



les deux substances étant au préalable dissoutes dans l'alcool à 95° et le chlorure de mercure-II se trouvant en léger excès par rapport à la quantité calculée, il précipite des cristaux blancs de chlore d'éthylmercure ; on les purifie par dissolution dans l'eau à l'ébullition, filtration et refroidissement.

Avec 20 g. de mercure-diéthyle les auteurs ont obtenu 24 g. de chlorure (rendement : 51 0/0).

A partir de l'iodure d'éthyle le rendement est de 16 0/0. Les cristaux fondent à 190°, ils sont sublimables.

Ils sont très solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, peu solubles dans les hydrocarbures.

#### *L'huile de tournesol ; par M. R. TRUCHET.*

Les essais effectués au Centre de Recherches Agronomiques du Sud-Ouest et au Laboratoire National des Matières Grasses de la Faculté des Sciences de Bordeaux, peuvent être résumés dans le tableau suivant :

#### Tournesol (Soleil) *Helianthus uniflorus* de Russie

|                                                                          | Variété<br>à graine noire | Variété<br>à graine grise |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Semaines.....                                                            | 6 avril 1940              | 6 avril 1940              |
| Récolte .....                                                            | début Septembre           | mi-août                   |
| Poids de graines semées (par hectare).....                               | 3 kg 800                  | 3 kg 800                  |
| Poids de graines récoltées (*) (par hectare) ...                         | (47.000 pieds env.)       | (47.000 pieds env.)       |
| Teneur en eau des graines.....                                           | 660 kg                    | 660 kg                    |
| Teneur en huile de la graine totale (amande + cosse) (**).....           | 9 0/0                     | 8 0/0                     |
| Rendement en huile par hectare.....                                      | 26,7                      | 26,0                      |
| Indice d'acide de l'huile fraîche (en acide oléique).....                | 176 kg                    | 172 kg                    |
| Indice d'acide de l'huile préparée depuis 2 mois (en acide oléique)..... | 0,45 0/0                  | 0,33 0/0                  |
| Indice de saponification .....                                           | 1,65                      | 1,55                      |
| Indice d'iode.....                                                       | 191                       | 190                       |
|                                                                          | 123                       | 121                       |

(\*) Le quart de la récolte environ a été mangé par les moineaux.

(\*\*) La graine se compose de poids égaux d'amande et de cosse.

L'huile obtenue a une odeur caractéristique, qui disparaît par entraînement à la vapeur d'eau (désodorisation industrielle). Son acidité est si faible qu'elle peut être utilisée directement pour la consommation, sans neutralisation préalable. Bien que l'huile de Tournesol soit une huile demi-siccative, elle conserve ses qualités pendant plusieurs mois sans prendre de mesures de conservation particulières.

Les rendements obtenus : 175 kg. de graines, ou 4,6 kg. d'huile par kg. de graines semées, sont comparables, mais supérieurs, à ceux indiqués pour les cultures russes (5.306.000 hectares cultivés

en 1932, rendement par hectare : 600 kg. en 1933, 440 kg. en 1932, 550 kg. en 1934, 580 kg. en 1930). Pourtant, le champ d'expérience était un terrain pauvre (56 0/0 de cailloux, 44 0/0 de terre fine).

L'huile, qui a été extraite au laboratoire par un solvant, peut aussi être obtenue par pression à froid ou par pression à chaud. Dans le premier cas, l'huile est directement comestible. Dans le second, elle convient aux usages industriels (formation de savons durs). Enfin, l'huile hydrogénée peut être utilisée pour fabriquer la margarine.

En résumé, l'huile de Tournesol peut être utilisée pour combattre la disette des matières grasses. Le Tournesol (soleil) donne dans le Sud-Ouest, des rendements intéressants, même en terrain pauvre. Il faut donc encourager sa culture, en particulier dans les terres où les autres cultures viennent mal, et en bordure des champs. Il importe de cultiver des variétés hâtives que l'on peut récolter au mois d'août afin de ne stocker que des graines bien sèches, (telle que la variété à graine grise). On évite ainsi des fermentations qui provoquent toujours une altération profonde de l'huile.

La tige du Tournesol peut servir à préparer du papier [Wiesner, die Rohstoffe des planfenreichen II, 480].

Incinérée, elle laisse un résidu riche en carbonate de potassium (exportation hongroise en 1905 ; 2000 tonnes de  $\text{CO}_3\text{K}_2$ ).

Le tourteau a une valeur alimentaire intermédiaire entre celui de lin et celui de coton.

---

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

### N° 25. — Synthèse de dérivés aromatiques polynucléaires à structure linéaire. Dérivés de l'heptacène et de l'octacène; par M. Ch. MARSCHALK.

(19.11.1940.)

Ensemble de détails expérimentaux relatifs à la synthèse de dérivés de l'heptacène et de l'octacène linéaire. Suite aux travaux antérieurs de l'auteur (voir bibliographie (1), (2), (3), (4).

Les synthèses sont basées sur des condensations d'anhydrides, o-dicarboniques de la série naphthalénique et anthracénique avec l'hydroquinizarine et l'hydro-naphtoquinizarine.

Les constitutions sont essentiellement basées sur les analogies existant d'une part entre ces synthèses et les transformations des produits qui en résultent, d'autre part entre les synthèses et les réactions correspondantes dans les séries de l'hexacène et surtout de pentacène, réactions dont le mécanisme a été établi avec certitude.

On décrit la préparation d'un certain nombre de poly-quinones et de poly-oxyquinones des séries du pentacène, de l'heptacène et de l'octacène.

Le carbure fondamental de la série heptacénique n'a pas encore été préparé. Par contre deux dihydroheptacènes isomères sont décrits. L'un, bleu violet et instable, ressemble au pentacène et est décrit comme dihydro-5.18-heptacène, l'autre orangé et stable, procédant du par transformation thermique, est apparenté au naphtacène: sa constitution est vraisemblablement celle d'un dihydro-6.17-heptacène.

A la suite de nos recherches dans la série du pentacène linéaire (1), nous avons été amenés à appliquer les mêmes méthodes de synthèse à la préparation de dérivés oxyquinoniques d'acènes supérieurs encore inconnus à cette époque.

Le présent mémoire contient les données expérimentales concernant essentiellement les séries de l'heptacène et de l'octacène. Une note antérieure (2) en contenait les généralités qui ont été complétées depuis par une communication au 18<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industrielle (3) et par une autre qui concerne spécialement nos recherches dans la série de l'hexacène et une synthèse de l'hexacène lui-même (4).

Nous renvoyons à ces travaux pour les considérations d'ordre général et théorique. A la même occasion, nous demandons la publication du pli cacheté n° 788 du 17 juin 1939 dans lequel nous avons pris date d'une série de nouvelles synthèses basées sur l'emploi d'anhydrides d'acides tétracarboniques symétriques, tels que les anhydrides pyromelliques et anthracène-tétracarboniques-2.3.6.7 permettant la préparation d'autres dérivés de l'heptacène et celle d'acènes supérieurs à 9 et 11 noyaux benzéniques.

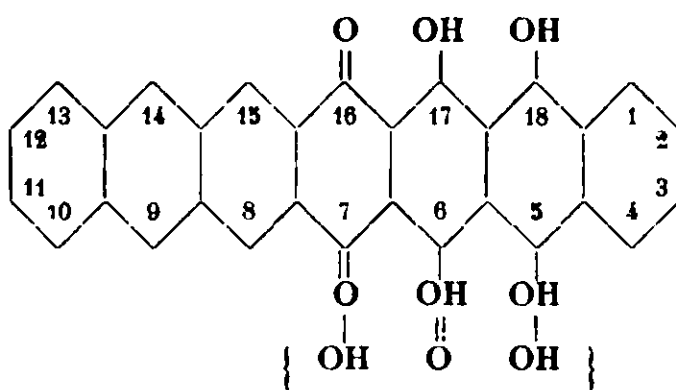


Les circonstances extérieures nous ont obligé à interrompre ces recherches, ainsi que celles qui ont trait à une nouvelle réaction de sulfuration des « acènes », réaction que nous avons déjà signalée brièvement (5).

Nous espérons qu'il nous sera possible de continuer ces études en temps opportun.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

#### *Tétraoxy-heptacène-quinone* (I) (5.18.6.17.7.16).



Le mode opératoire pour cette condensation et les préparations analogues qui seront décrites par la suite, est le même que celui qui a servi à la préparation de la tétraoxy-hexacène-quinone (voir 6).

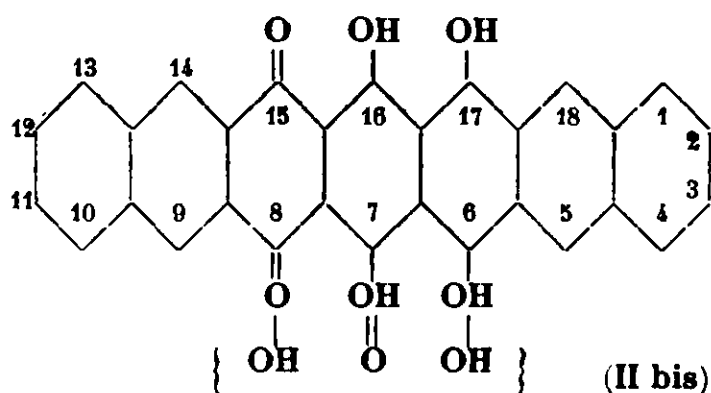
Un mélange intime de 19 g d'anhydride anthracène-dicarbonique-2.3, de 19 g d'hydroquinizarine et de 1,9 g de chlorure d'aluminium anhydre est chauffé pendant 50 minutes dans un bain métallique porté préalablement à 280-290°.

Après broyage et épuisement du produit dans la réaction par la lessive de soude diluée, traitement du résidu insoluble par 600 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène à reflux, et filtration à 150°, on obtient sur le filtre un produit cristallin très peu soluble dans le nitrobenzène (Rendement = 25 g.).

Pour l'analyse, il a été cristallisé deux fois dans 2500 parties de nitrobenzène.

La tétraoxy-heptacène-quinone ainsi obtenue forme de petites aiguilles brun violacé. Très peu soluble dans les solvants organiques habituels, elle donne dans le nitrobenzène bouillant une solution violet rouge.

Les solutions sulfuriques et sulfoboriques bleu vert et vert bleu donnent par précipitation sur la glace des flocons brun violacé qui virent au bleu-marine avec la lessive de soude. L'addition d'hydro-sulfite de sodium produit un virage de la suspension alcaline au bordeaux violacé, sans formation de cuve.

*Tétraoxy-heptacène-quinone* (II) (6.17.7.16.8.15).*a) Préparation de l'hydronaphtoquinizarine.*

Cette substance déjà décrite par H. Waldmann et H. Mathiowetz (7) sous la désignation de dioxy-1.4-benz-2.3-oxanthrone a été préparée par réduction de la naphtoquinizarine en suspension pyridinique aqueuse à l'aide d'hydrosulfite de sodium (voir 8).

10 g de naphtoquinizarine finement divisée sont mis en suspension dans un mélange de 150 cm<sup>3</sup> de pyridine et 150 cm<sup>3</sup> d'eau.

On ajoute 20 g d'hydrosulfite de sodium et agite en absence d'air au bain-marie. La réduction peut être suivie à la loupe (disparition complète des particules rouge orangé, formation de petites aiguilles jaunes). La solution sulfurique du produit final est jaune orangé.

On dilue par l'eau, filtre, lave et sèche (Rendement 9,7 g.).

*b) Condensation de l'hydronaphtoquinizarine avec l'anhydride-naphtalène-dicarbonique-2.3.*

La condensation est faite dans les conditions habituelles sur mélange intime de 2 g d'hydro-naphto-quinizarine, 3 g anhydride-naphtalène-dicarbonique-2.3 et de 0,2 g. de chlorure d'aluminium anhydre.

On opère durant 1 heure à 280-285°. Le produit brut lavé à la soude diluée (2,7 g.) est cristallisé dans le nitrobenzène. Rendement 1,3 g. Pour l'analyse, 0,2 g. sont recristallisés de 1,5 l. de nitrobenzène.

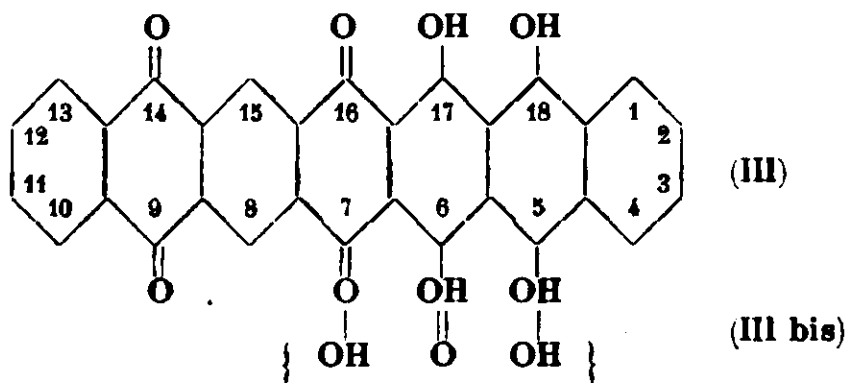
Pour C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>    Calculé C 76,27    H 3,38    Trouvé C 76,03    H 3,61

Le produit ainsi obtenu à reflet métallique vert est composé de longs prismes microscopiques bruns.

Sa solution sulfurique vert bleu coulée sur glace donne un précipité brun rouge. Le spectre de sa solution xylénique est très voisin de celui de la tétraoxy-hexacène-quinone, mais un peu décalé vers le rouge (9). Ce fait plaide en faveur de la structure II bis. Sa solution sulfoborique vert bleu montre deux bandes d'absorption dans le rouge et l'orangé.

Solution nitrobenzénique rouge bleuté, il ne se laisse pas cuver par l'hydrosulfite alcalin.

*Tétraoxy-heptacène-diquinone* (5.18.6.17.7.16.9.14).



Un mélange intime de 20 g d'anhydride anthraquinone dicarbone-2.3 (10), 20 g d'hydroquinizarine et de 2 g de chlorure d'aluminium est chauffé pendant 1/2 heure dans un bain métallique préalablement porté à 280-290°.

Après le traitement habituel par la soude diluée en présence d'une pincée d'hydrosulfite de sodium, on obtient 25 g. d'un produit brut dont 1 g cristallisé dans un litre de nitrobenzène donne 0,82 g de cristaux bruns.

On obtient une substance cristallisée et suffisamment pure pour les transformations suivantes en traitant 10 g. de produit brut par 200 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène en présence de 2 cm<sup>3</sup> d'hydrate d'hydrazine à l'ébullition pendant 1/4 heure.

On filtre à 110°, lave avec un peu de nitrobenzène, puis à l'alcool. Rendement: 9,4 g.

La tétraoxy-heptacène-diquinone pure cristallise du nitrobenzène en longs prismes bruns, la couleur de sa solution nitrobenzénique est violet bleu, cette coloration est indépendante de la nature du solvant, sa solution dans le diphényle bouillant a la même couleur.

Lorsqu'on précipite sa solution sulfurique vert bleu sur glace, on obtient un précipité bordeaux brun ou brun rouge qui vire au bleu avec la lessive de soude sans toutefois se dissoudre. Par addition d'hydrosulfite de sodium, on obtient une cuve bleue qui teint le coton en un violet bleu terne sans intérêt.

Nous avons observé que le précipité amorphe brun rouge susmentionné lavé à neutralité, puis à l'alcool et séché à basse température se transformait par un broyage prolongé en milieu acétique glacial en petites aiguilles violettes microscopiques.

Nous croyons être en présence d'un phénomène de chromoisomérisation; les réactions de la substance initiale sont les mêmes: par précipitation de sa solution sulfurique sur glace, on obtient un précipité brun rouge, et par recristallisation du nitrobenzène ou du diphényle, les prismes bruns du produit de départ. La transformation est donc réversible.

Il est possible d'admettre, à titre d'hypothèse, qu'il y ait un rapport entre ces phénomènes et des isomérisations éventuelles en déri III  $\rightleftharpoons$  III bis.

Pour  $C_{38}H_{40}O_6$     Calculé C 71,71    H 2,78    Trouvé C 72,00    H 2,73

### *Tétracétoxy-heptacène-diquinone.*

2 g de tétraoxy-heptacène-diquinone (III) et un mélange de 1 vol. d'anhydride acétique avec 4 vol. de pyridine technique anhydre sont chauffés à reflux pendant 1 h. Le produit acétylé brun jaune est filtré après refroidissement, lavé à l'acide acétique, puis au benzène et séché à 100-110°.

Au microscope, longs prismes jaune orangé. Pour le dosage des groupements acétyles, on dissout dans l'acide sulfurique concentré au bain-marie, coule dans l'eau glacée, filtre, lave et pèse le résidu insoluble, la tétraoxy-heptacène-diquinone régénérée.

1,6016 g de dérivé acétylé donnent 1,2014 g de produit d'hydrolyse, soit 75,01 0/0.

Après réacétylation, 0,7000 donnent 0,5260 g, soit 75,1 0/0. Théorie pour le tétracétate  $C_{38}H_{22}O_{12}$  : 74,92 0/0.

La tétra-oxy-heptacène-diquinone purifiée par acétylation et hydrolyse, cristallise en longs prismes bruns. Leur solution sulfurique vert bleu vire au bleu vert par addition d'acide borique, elle est caractérisée par deux bandes d'absorption dans la partie orangée et rouge du spectre; décalées vers le violet par rapport au spectre de II.

### *Dioxy-heptacène-triquinone (IV).*

Cette substance a été obtenue par oxydation de la tétraoxy-heptacène-diquinone en suspension alcaline aqueuse par un courant d'air, de façon tout à fait analogue à la préparation de la dioxy-pentacène-diquinone (II).

Nous avons déjà insisté sur le parallélisme entre les transformations de la tétraoxypentacène-quinone et celles de la tétraoxy-heptacène-diquinone (3) que nous allons décrire.

Selon que l'on se base sur la formule III ou III bis et suivant le point d'attaque de l'oxydation, plusieurs isomères sont possibles, nous nous abstenons donc d'en donner une formule. Il est certain qu'elle diffère de III ou III bis par la transformation d'une paire d'oxhydriles en para en un groupement quinonique, car à la réduction elle régénère la matière première et par oxydation elle se laisse transformer en tétraquinone V.

1,3 g de tétraoxy-heptacène-diquinone pure sont mis en pâte par précipitation de sa solution dans le monohydrate sur glace. On filtre, lave à neutralité, réempâte à l'eau, passe par un tamis fin, complète la suspension à environ 500 cm<sup>3</sup> et ajoute 40 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 30 0/0.

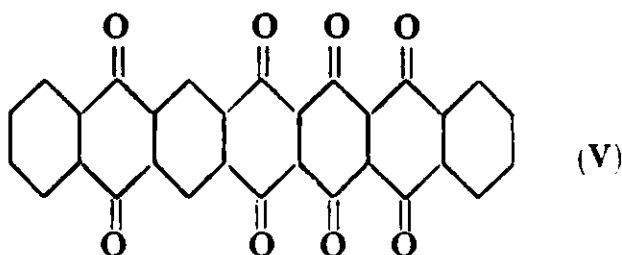
On introduit un courant d'air à 70° jusqu'à ce que la couleur ait viré du gris bleu au gris olive et ne change plus.

A l'acidulation par l'acide chlorhydrique, on isole le produit d'oxydation violet que l'on cristallise de 375 parties de nitrobenzène. On l'obtient en aiguilles microscopiques brun olive.

En plus des propriétés déjà mentionnées, la dioxyheptacène-triquinone diffère de la substance initiale par sa plus grande solubilité dans le nitrobenzène et l'acide sulfurique concentré, par sa solution nitrobenzénique violette moins bleue, par l'absence de bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre de sa solution sulfurique bleu verdâtre, et par sa couleur violette, lorsqu'on la reprecipite de sa solution sulfurique.

La solution nitrobenzénique chauffée en présence d'hydrate d'hydrazine régénère la tétra-oxy-heptacène-diquinone initiale.

*Heptacène-tétrakinone* (9.14.7.16.6.17.5.18).



*a) Par la tétraoxy-heptacène-diquinone III.*

1,7 g de III sont mis en pâte par dissolution dans environ 200 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique 100 0/0 et précipitation sur glace. On filtre, lave à l'eau froide puis à l'alcool et sèche à 70-80°. Le produit finement broyé au mortier, puis empâté avec de l'acide acétique glacial est traité durant 1/2 journée dans un petit broyeur. Durant cette opération, le produit change de forme et de couleur. il forme de fines aiguilles violettes et microcristallines.

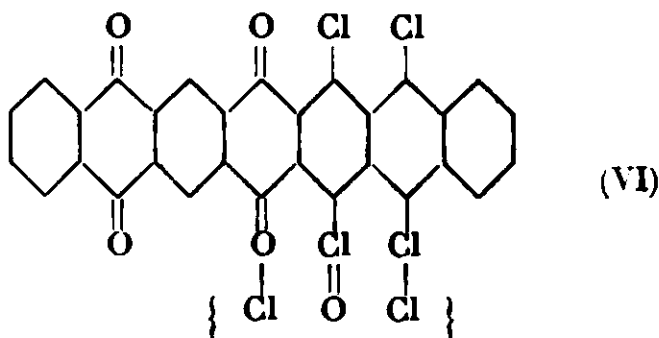
Le contenu du broyeur transvasé dans un ballon est oxydé par le tétracétate de plomb à 80°. Un grand excès d'oxydant semble être nécessaire (12 g environ).

La couleur violette vire peu à peu au mauve, au microscope petits cristaux pratiquement incolores.

On filtre chaud, lave à l'acide acétique de 80-85°, puis à l'eau et sèche vers 100-110°. Rendement : 1,5 g. Poudre très faiblement colorée en mauve. Cette coloration ne semble pas disparaître avec des excès d'oxydant, une tétraoxy-heptacène-diquinone purifiée par son tétracétate donne le même résultat. Lorsqu'on traite l'heptacène-tétrakinone en milieu nitrobenzénique bouillant par un peu d'hydrazine, elle est retransformée en tétraoxy-heptacène-diquinone, prismes bruns, exempts d'azote, donnant les réactions typiques du produit de départ.

b) *Par la dioxyheptacène-diquinone.*

On opère comme indiqué en (a), le résultat est identique.

*Tétrachloro-heptacène-diquinone.*

Un mélange de 10 g de tétraoxy-heptacène-diquinone purifiée par le nitrobenzène, 170 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène et de 25,5 g de pentachlorure de phosphore est chauffé à reflux pendant 1 h.

Après refroidissement, on filtre, lave au nitrobenzène froid, puis à l'alcool.

6,9 g de produit brut recristallisés de 480-500 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène en présence de noir animal donnent 5,85 g d'un produit jaune de faible densité.

Pour l'analyse, il est recristallisé 3 fois de 125 à 150 parties de nitrobenzène, lavé à l'alcool et séché à 200°. Au microscope, cristaux filiformes jaunes.

Sa solution sulfurique est orangée, par précipitation sur glace flocons jaunes qui ne virent pas à la lessive de soude.

En présence d'hydrosulfite, il se forme une cuve, cette réaction est accompagnée d'une déshalogénéation.

Les atomes de chlore peuvent être substitués par des radicaux aminés.

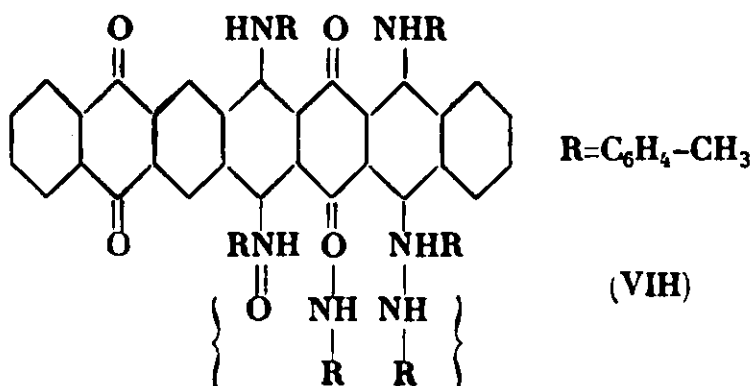
Pour C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>. Calculé C 62,80 H 1,73 Cl 24,66 Trouvé C 62,74 H 1,76 Cl 24,40

*Déshalogénéation de la tétrachloro-heptacène-diquinone (VII).*

6 g de tétrachloroquinone sont empâtés avec 20 cm<sup>3</sup> d'alcool, puis avec 200 cm<sup>3</sup> d'eau. On ajoute 60 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 30 0/0, 20 g d'hydrosulfite de sodium et chauffe à reflux pendant 1/2 heure, en évitant les rentrées d'air.

Il se forme d'abord une cuve qui dépose un précipité puis celui-ci rentre en solution. En fin de réduction, on précipite par un excès de bisulfite de sodium. Le précipité jaune olivâtre filtré, lavé à l'eau, puis à l'eau acidulée par l'acide acétique = 4,3 g de poudre beige exempte de chlore.

Nous n'avons examiné que ses produits de réduction et d'oxydation, le produit de déshalogénéation lui-même se prêtant mal aux purifications.

*Tétra-p-toluido-heptacène-diquinone.*

Un mélange de 1 g de tétrachloro-heptacène-diquinone, 20 g de *p*-toluidine, 2 g d'acétate de sodium anhydre additionné d'une trace d'acétate de cuivre ; est chauffé à reflux pendant 1/2 heure.

La réaction est très rapide, on refroidit à 100°. dilue par l'alcool, filtre le produit de condensation qui est lavé à l'alcool, puis à l'eau bouillante.

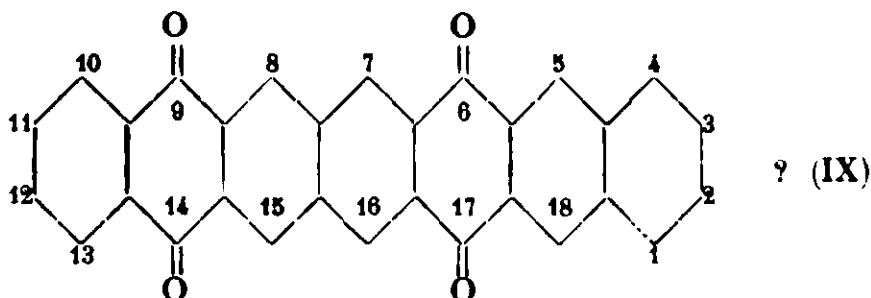
Il est exempt de chlore, aiguilles olive au microscope, à l'œil nu cristaux noirs à reflets violacés. Rendement : 1,4 g.

Recristallisé de 100 p. d'aniline (solution vert olive) il forme de fines aiguilles vert olive.

Sa solution sulfurique brune au premier moment vire rapidement au corinthe. Par précipitation sur glace, on recueille des flocons violet bleu terne virant à l'olive par la soude, mais insolubles dans l'eau bouillante.

L'étude de cette transformation n'a pas été poursuivie.

|                                                                    |               |             |             |        |
|--------------------------------------------------------------------|---------------|-------------|-------------|--------|
| Pour C <sub>38</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> | Calculé       | C 81,1      | H 4,89      | N 6,52 |
| Trouvé                                                             | C 81,22 81,09 | H 4,95 4,90 | N 6,21 6,33 |        |

*Heptacène-diquinone. 6.17.9.14.*

5 g de tétrachloro-heptacène-diquinone sont déshalogénés par l'hydrosulfite alcalin suivant le procédé décrit plus haut ; le produit de réduction humide est empâté avec 50 cm<sup>3</sup> d'acide nitrique à 40° B°, puis dilué par 100 cm<sup>3</sup> d'eau.

L'oxydation est terminée au bain-marie jusqu'à disparition des vapeurs nitreuses. Le produit brut est lavé à l'eau, à la lessive de soude diluée, puis à l'acide acétique dilué. Rendement : 3,5 g.

Il cristallise de 1000 parties de nitrobenzène en feuillets micro-

scopiques jaunes. Pour l'analyse, il est nécessaire de le sublimer par petites portions sous vide de  $\text{CO}_2$  vers  $400-450^\circ$  puis de le recristalliser encore 2 fois du nitrobenzène.

Prismes jaunes microscopiques exempts d'azote. Leur solution sulfurique est couleur lie de vin, coulée sur glace flocons jaunes donnant une cuve brun orangé, sans affinité pour le coton.

Pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{14}\text{O}_4$     Calculé C 82,10    H 3,19    Trouvé C 81,64    H 3,47

*Hexa- ou (tétra)-hydro-heptacène (X).*

On chauffe un mélange de 2 g de produit de déshalogénéation de la tétrachloro-heptacène-diquinone (IX), 2 g de phosphore rouge,  $20\text{ cm}^3$  d'acide iodhydrique (-d. 1,7) pendant 24 heures à  $200-210^\circ$  en tube scellé (forte pression à l'ouverture des tubes).

Le produit de réduction blanc, insoluble dans les alcalis est cristallisé dans 75 parties de pyridine anhydre. On obtient une première fraction de prismes incolores qui, après une deuxième cristallisation fondent à  $354^\circ$  (P. F. immédiat sur bloc). Rendement 0,5-0,6 g. Forte fluorescence blanche bleutée à la lumière de Wood. Ils ne se dissolvent presque pas dans l'acide sulfurique concentré à température ordinaire, au bain-marie, on obtient une solution brune qui vire rapidement au vert jaune.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}$  Tétrahydro    C 94,24    H 5,75     $\text{C}_{30}\text{H}_{24}$  Hexahydro    C 93,75    H 6,25  
Trouvé C 93,54    H 6,03

Cette substance doit être considérée comme un hexa- ou tétra-hydro-heptacène. L'analyse ne suffit pas pour trancher ce problème.

Par déshydrogénation, elle est transformée suivant les conditions en un dihydro-heptacène bleu violet ou en son isomère plus stable brun orangé.

Par l'acide chromique en milieu acétique, l'hydroheptacène est transformée en un mélange de quinones difficile à séparer.

A la cristallisation du nitrobenzène, on obtient des plaques incolores parsemées de petits cristaux jaunes.

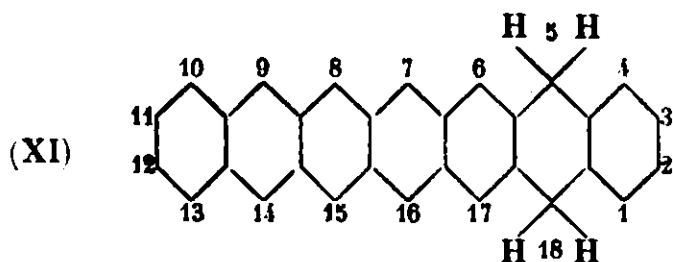
L'hydroheptacène est actuellement trop difficilement accessible pour permettre l'étude approfondie de ses transformations.

Les eaux-mères pyridiniques de la première cristallisation précipitées par l'eau abandonnent une deuxième fraction d'une substance qui peut être cristallisée du benzène (500 à 600 parties) ou du xylène (200 p.). Longs prismes microscopiques incolores. Rendement : 0,3-0,4 g.

Ils sont solubles à froid dans la pyridine et donnent avec l'acide sulfurique concentré à température ordinaire déjà une solution brune qui vire au vert olive au bain-marie.

Cette substance dont la constitution n'a pas encore été établie se comporte tout autrement à la déshydrogénation que l'hydroheptacène précédemment décrit.



*Dihydroheptacène bleu-violet.*

probablement 2-8  
xylylène pentacène  
ou dihydro 5-18  
heptacène

Au cours de nos essais de désydrogénation de l'hydroheptacène X, nous avons essayé en milieu nitrobenzénique différents oxydants et catalyseurs. Nous avons observé que le nitrobenzène sans addition agissait lui-même comme désydrogénant aussi bien sur notre hydrure que sur le dihydropentacène et le tétrahydronaphtacène.

La préparation de l'hydrocarbure bleu est assez délicate, vu sa grande sensibilité; il est nécessaire d'arrêter l'opération au bon moment pour éviter sa transformation en d'autres produits.

On peut suivre la réaction au microscope, la proportion des cristaux incolores diminue en faveur des cristaux bleus, puis ceux-ci disparaissent à leur tour et l'on voit apparaître des cristaux bruns.

Nous avons opéré sur des petites quantités, et en concentration assez grande pour que l'hydrocarbure bleu précipite en majeure partie au cours de sa formation.

0,3 g d'hydroheptacène crist. F. = 354° et 10 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène sont chauffés dans un tube à essai à faible ébullition pendant 2 heures, on ajoute un grain de pierre ponce pour éviter les soubresauts.

On opère de préférence en absence de lumière, puis laisse refroidir jusqu'à disparition de la couleur rouge, filtre encore chaud, lave au nitrobenzène froid, puis à l'alcool et sèche.

4 essais réunis sont extraits par 270 cm<sup>3</sup> de pyridine bouillante dans laquelle la matière première inattaquée est soluble, tandis que le carbure bleu reste sur le filtre. Il est lavé à l'alcool, puis cristallisé de 300 cm<sup>3</sup> de nitrobenzène sec, chauffé à l'ébullition avant l'addition de la substance. On filtre bouillant, laisse refroidir à 135-130° à l'abri de la lumière et recueille le carbure cristallisé sur Buchner. Cette première fraction est homogène au microscope, beaux prismes bleus, lavés à l'alcool. Rendement : 0,17 g.

Par refroidissement des eaux-mères à 70-80° il précipite une petite fraction constituée par un mélange de cristaux bleus et orangés et du filtrat de celle-ci une petite quantité de prismes orangés qui semblent être identiques au dihydroheptacène orangé isomère.

La constitution de notre hydrocarbure bleu-violet a été discutée dans notre communication au 18<sup>e</sup> Congrès de Chimie Industriel (3).

Les observations spectroscopiques inédites dans la série de l'hexacène linéaire auxquelles nous faisons alors allusion ont été publiées entre temps (12); elles confirment nos conceptions en ce sens que le spectre de l'heptacène devrait être encore plus forte-

ment décalé vers le rouge que celui de l'hexacène, alors qu'en réalité le spectre de notre carbure est très voisin de celui du pentacène.

Un examen sommaire nous a donné environ 680 pour la première bande de l'hexacène, 585-590 pour notre hydrocarbure bleu-violet, celle du pentacène se trouve à 581.

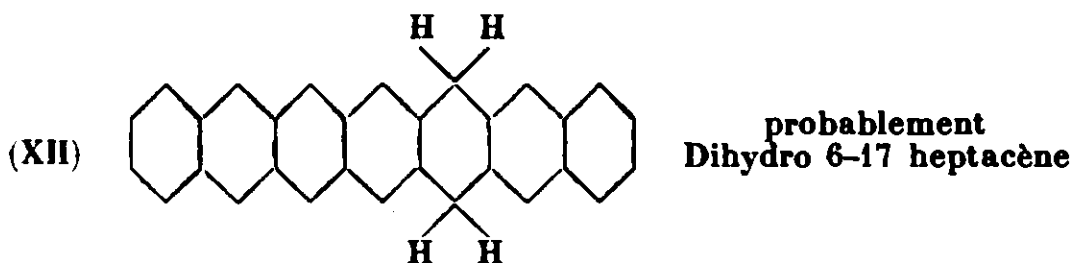
|                          |                        |                        |             |
|--------------------------|------------------------|------------------------|-------------|
|                          | Dihydro $C_{20}H_{20}$ | Calculé C 94,73 H 5,26 |             |
| Heptacène $C_{20}H_{18}$ | C 95,23 H 4,76         | Trouvé C 94,31 94,31   | H 5,57 5,46 |

Le dihydro 5-18 heptacène est peu soluble dans le nitrobenzène et le trichlorobenzène bouillant en donnant des solutions rouge-bleuté instables à l'air et à la lumière.

L'addition d'anhydride maléique à ses solutions les décolore presque instantanément marquant ainsi son caractère diénique. Il diffère du pentacène par son insolubilité dans la pyridine bouillante. Il ne se laisse pas non plus sublimer sans altération sous un vide de 8-10 mm. de  $CO_2$ . Bien au contraire, il se transforme dans ces conditions vers  $320^\circ$ , dans d'autres essais vers  $285^\circ$  déjà en son isomère orangé brun, le dihydro 6-17 heptacène (XII).

Depuis la publication de notre première communication, nous avons trouvé une nouvelle voie pour la préparation de dérivés de l'heptacène linéaire et d'acènes plus condensés encore (voir la note suivante). La préparation d'un hydrocarbure bleu violacé identique au dihydro-5.18-heptacène à partir du produit de condensation entre l'acide anthracène-tétracarbonique-2.3-6.7 et le benzène vient encore étayer sa constitution heptacénique.

*Dihydro-heptacène orangé.*



Cette substance qui est l'isomère le plus stable se forme toujours lorsqu'on opère à des températures élevées ou dans d'autres conditions qui favorisent l'isomérisation du carbure bleu-violet.

a) Nous avons déjà signalé sa formation comme sous-produit à la déshydrogénation par le nitrobenzène.

b) *Par transformation thermique de l'isomère bleu-violet.*

On chauffe l'hydrocarbure bleu-violet finement pulvérisé dans un vide d'acide carbonique de 5-7 mm. au bain-métallique.

Vers  $320^\circ$ , sa couleur fonce d'abord, puis vire au beige sans sublimer.

Le produit transformé cristallise alors du nitrobenzène en prismes orangés. Il est bien plus soluble dans ce solvant que l'isomère bien-violet.

Sa solution dans le trichlorobenzène donne un spectre qui ressemble à celui du naphtacène avec un décalage vers le rouge (environ 485 et 455  $\mu\mu$ ). Par addition d'anhydride maléique, la solution bouillante est rapidement décolorée.

*c) Par déshydrogénation de l'hydroheptacène au F. 354° (X)  
par la poudre de cuivre.*

Les rendements de ces essais varient beaucoup suivant l'origine de la poudre de cuivre employée. Nous avons obtenus les meilleurs résultats avec du cuivre précipité de son sulfate par le zinc.

Un mélange intime de 0,2 g d'hydrure avec 2 à 4 g de poudre de cuivre est placé dans un tube à essai muni d'un dispositif d'évacuation en atmosphère de  $\text{CO}_2$ .

On purge l'air et évacue à 7 mm. de mercure, puis on plonge le tube dans un bain métallique préalablement chauffé à 460°.

Le dihydroheptacène sublime dans la partie froide du tube. Durée d'un essai environ 5 minutes.

Le produit brut de plusieurs essais réunis est cristallisé dans le nitrobenzène. Les meilleurs rendements observés étaient de 60 0/0, d'autres étaient bien inférieurs.

En absence de cuivre, l'hydrure primitif sublime sans décomposition.

Le spectre et les propriétés du produit obtenu sont identiques à celles des essais a) et b).

*d) Par pyrolyse sur zinc du produit de déshalogénéation n° VII.*

Un mélange intime de 4 g de n° VII avec 120 g de poudre de zinc est chauffé à l'aide d'un four électrique dans un tube à combustion sous un vide d'hydrogène de 15 mm.

La température est portée progressivement à 450°.

Il se forme une faible quantité d'un sublimé en feuillets bruns.

Celui-ci est insoluble dans la pyridine bouillante. Par cristallisation du nitrobenzène en présence de noir animal, on obtient des prismes orangé brun donnant en solution trichlorobenzénique le même spectre que les produits précédents.

Pour  $\text{C}_{30}\text{H}_{20}$     Calculé C 94,73 H 5,26    Trouvé C 94,37 H 5,48

Tout les hydrures de l'heptacène que nous avons décrits réagissent avec le soufre en milieu trichlorobenzénique en donnant un produit de sulfuration vert et cristallin. Cette réaction nouvelle que nous avons trouvée être typique pour les acènes supérieurs et leurs hydrures vient confirmer les constitutions que nous avons admises (5).

Les circonstances ne nous ont pas permis jusqu'à présent de continuer nos essais de déshydrogénation totale en vue de la préparation de l'heptacène lui-même.



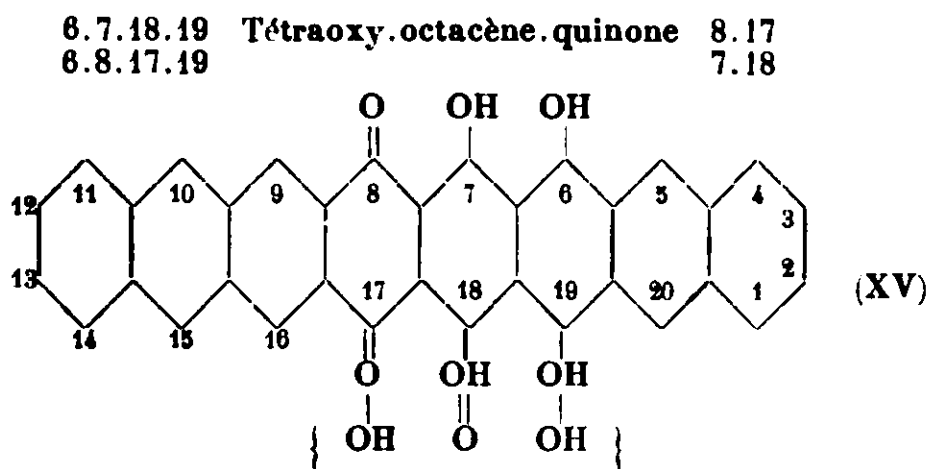
Un mélange intime de 2 g d'acide anthraquinone-dicarbonique-2.3, 2 g d'hydronaphtoquinizarine et 0,2 g de chlorure d'aluminium est chauffé pendant 1 heure à 280°.

On extrait les sous-produits par la lessive de soude diluée. Le produit est ensuite lavé par 400 cm. de nitrobenzène bouillant, le produit de condensation y est pratiquement insoluble. Rendement : 1,9 g. On cristallise de 1.500 cm. de diphényle-diphényle-oxyde en reprenant l'insoluble encore deux fois avec le filtrat des cristallisations précédentes — Rendement : 0,3 g.

La couleur de la solution dans ce solvant est bleu-violacé, sa solution sulfurique vert-bleu donne sur glace un précipité brun-rouge qui vire au gris violacé par la lessive de soude, sans se dissoudre.

Au microscope, aiguilles brunes, poudre cristalline bronzée.

Le produit suivant (XV) obtenu par une synthèse analogue se prête mieux à la recristallisation et à l'analyse.



Lorsqu'on remplace dans l'essai précédent l'anhydride-anthraquinone dicarbonique par l'anhydride-anthracène-dicarbonique-2.3, on obtient 1,3 g. de produit lavé au nitrobenzène.

La cristallisation exige une proportion de 8000 : 1 de diphényl-diphényl-oxyde.

La solution bouillante est violet-bleue, les cristaux microscopiques brun-violacé — poudre noire à reflets mordorés.

Sa solution sulfurique verte donne sur glace un précipité violet bordeaux qui bleuit à la soude sans se dissoudre.

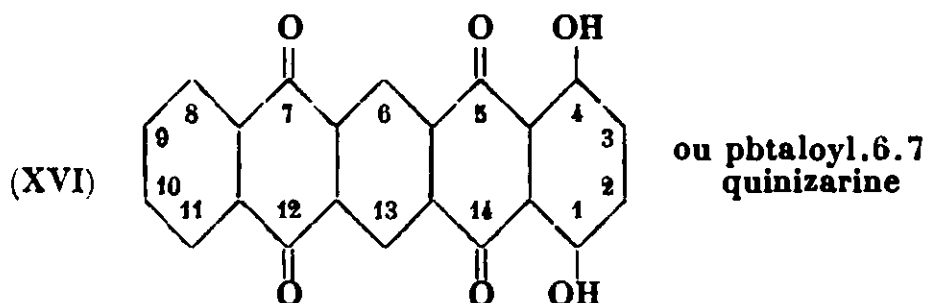
La tétraoxy-octacène-quinone peut également être purifiée par sublimation sous vide poussé vers 400°.

Recristallisé 3 fois pour l'analyse.

Pour  $C_{34}H_{16}O_8$    Calculé C 78,16   H 3,44   Trouvé C 78,13   H 3,47

Dans le but d'appliquer le principe de nos condensations polynucléaires à d'autres substances du type de l'hydroquinizarine, nous avons synthétisé deux dérivés nouveaux de la série pentacénique dont nous décrivons ci-après la préparation.

Les essais projetés n'ont pas encore pu être exécutés.

*Dioxy-1.4-pentacène-diquinone-5.14.7.12.*

Un mélange intime de 8 g. d'anhydre-anthraquinone-dicarbo-  
nique et de 8 g d'hydroquinone est introduit à 200° par portions  
dans une cuite de 50 g de chlorure d'aluminium et 10 g de chlorure  
de sodium. On maintient la température à 200-210° pendant 1 heure.

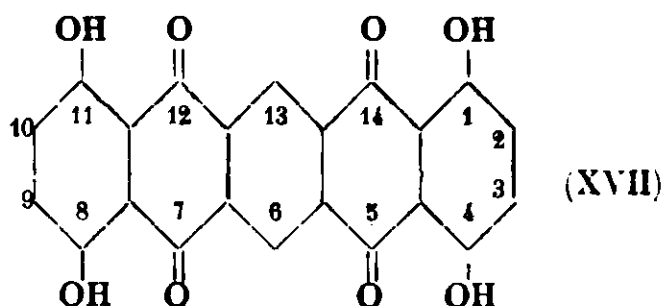
Le produit de la réaction est décomposé par l'eau (solution bleue)  
puis par l'acide chlorhydrique au bouillon (précipité bordeaux).

Les impuretés solubles dans la lessive de soude sont éliminées  
et le produit brut épuisé par le xylène bouillant.

On concentre la solution xylénique à 200 cm. — Rendement :  
3,3 g de prismes orangés.

Recristallisé du nitrobenzène, il forme de belles aiguilles brunes  
et brillantes. Solution dans le xylène orangé rougé, sulfurique :  
rouge - violacé, sulfoborique rouge-bleuté, sans fluorescence,  
spectre analogue à celui de la quinizarine, mais assez fortement  
décalé vers le rouge.

Par précipitation sur glace, flocons orangé-rouge, sel sodique  
bleu-violacé insoluble dans la soude diluée, cuve rouge-violacé.

*Tétraoxy-1.4.8-11-pentacène-diquinone-5.14.7.12.*

Un mélange finement broyé de 5 g d'anhydride pyromellique et  
7 g d'hydroquinone est introduit à 160-170° dans une cuite de 50 g  
de chlorure d'aluminium et 10 g. de chlorure de sodium.

On porte la température à 200-210° durant 1 heure.

Traitement par l'eau bouillante (solution bleue, puis par l'acide  
chlorhydrique, précipité brun-orangé).

Un traitement par une solution bouillante de carbonate de soude  
élimine des produits de condensation incomplète

Le résidu insoluble de ce traitement, lavé à l'acide dilué et cris-  
tallisé du nitrobenzène (4 g dans 1.500 cm.), = 2 g d'un produit en  
prismes bruns et brillants, solution sulfurique bleue, sulfoborique  
bleu-verdâtre avec spectre typique.

Cette tétraoxy-pentacène-diquinone se laisse transformer en un dérivé hydro bran clair par l'action de l'hydrosulfite de sodium, en milieu pyridinique aqueux (1 g + 20 cm<sup>3</sup> pyridine + 20 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O + 4 g S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Na<sub>2</sub> à 60-65°). La solution sulfurique violacée ne vire au bleu qu'à chaud, par suite de réoxydation.

La fraction soluble dans le carbonate de sodium de la première séparation contient une fraction soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante. La solution alcoolique précipitée par l'eau et l'acide chlorhydrique donne un produit orangé cristallin rappelant par ses propriétés l'acide quinzarine-dicarbonique-2.3 (13). La solution sulfoborique rouge avec forte fluorescence donne un spectre semblable à celui de la quinzarine, mais décalé par rapport à lui.

Cette substance qui n'a pas encore été étudiée pourrait être l'acide dioxy-1.4-anthraquinone-dicarbonique-6.7 résultant d'une condensation entre proportions équimoléculaires d'anhydride pyromellique et d'hydroquinone.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Ch. MARSCHALK (voir 2), *Bibliographie*.
- (2) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° S. 1938, 5, 306.
- (3) Ch. MARSCHALK, 18° Congrès de *Chimie Industrielle*. Etudes dans la série de l'heptacène linéaire.
- (4) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1939, 6, 1112.
- (5) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1939, 6, 1122.
- (6) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1939, 6, 1115.
- (7) H. WALDMANN, H. MATHIOWETZ, *Ber.*, 1931, 64, 1720.
- (8) R. SCHMIDT, B. STEIN, E. BAMBERGER, *Ber.*, 1930, 63, 309.
- (9) Voir 6, p. 1116 et *Bull.*, 5° s., 1937, 4, 1547.
- (10) FAIRBOURNE, *J. chem. Soc.*, 1921, 1579.
- (11) Voir 3, p. 3, 978 C.
- (12) Voir 6, p. 1119-1121; E. CLAR, *Ber.*, 1939, 72, 1817.
- (13) Ch. MARSCHALK, *Bull.*, 5° s., 1935, 2, 1309.

Service Scientifique des Etablissements Kuhlmann  
Usine de Villers-Saint-Paul (Oise).

**N° 26. — Ouverture des cycles hydrofuraniques et hydro-pyraniques à l'aide de l'anhydride acétique. 2° Mémoire. Alcools et acides à noyau hydrofuranique ; par R. PAUL.**

(3.12.1940.)

Contrairement à ce qui a été observé avec les carbures époxy-lés-1.4, l'ouverture de l'hétérocycle des tétrahydrofuryl-alcoyl-carbinols et des acides à noyau hydrofuranique, au moyen de l'anhydride acétique, conduit aux dérivés diacétyles-1.4.

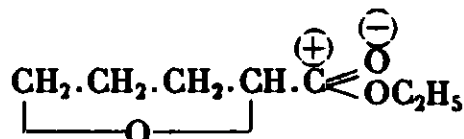
On décrit les conditions de préparation des triacétines des triols-1.4.5, ainsi que des diacétines des acides dihydroxy-2.5-valérianique et dihydroxy-4.7-œnanthylque.







Le même raisonnement s'applique au tétrahydropyromucate d'éthyle :



et montre que la rupture du lien oxydique doit être moins facile que dans le tétrahydrofurylpropionate d'éthyle



chez qui l'éloignement du carboxyle diminue son influence. Avec cet ester on observe en effet la réaction 2 ; toutefois son importance est moindre que dans le cas de l'époxyde correspondant, ce qui est une preuve de l'action exercée par le groupement  $-\text{CO}_2\text{H}$ .

| Substance                                                                                                                                                       | Taux de rupture | Rend. de la réaction 1 | Rend. de la réaction 2 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------|------------------------|
| $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ .....<br> -----O-----                                              | 94 0/0          | 18 0/0                 | 76 0/0                 |
| $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ...<br> -----O----- | 61              | 87                     | 10                     |

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### Préparation des matières premières.

**Alcools tétrahydrofuraniques.** — Ces alcools, ainsi que leurs acétates ont été préparés en suivant les indications données précédemment (2).

**Tétrahydropyromucate d'éthyle.** — On obtient le pyromucate d'éthyle avec un rendement de 73 0/0 en chauffant à l'ébullition pendant cinq ou six heures une solution d'une molécule d'acide pyromucique commercial dans six molécules d'éthanol, avec 15 g. d'acide sulfurique. Le liquide est alors versé dans deux litres d'eau ; le pyromucate d'éthyle se sépare sous forme d'une huile qui cristallise rapidement en gros prismes transparents. L'ester est séché puis rectifié soigneusement dans le vide.

En présence de nickel de Raney, 100 g. de pyromucate d'éthyle, en solution dans leur volume d'acétate d'éthyle, ont fixé 33 litres d'hydrogène (Th. 32 1) en l'espace de deux heures ( $T = 100^\circ$   $P = 86$  atm.).

Le tétrahydropyromucate d'éthyle ( $D_4^{20} = 1,069$ .  $n_D^{20} = 1,4392$ ) bout à  $80^\circ$  sous 11 mm.

**Tétrahydrofurylpropionate d'éthyle.** — Pour la préparation de cet ester la matière première la plus accessible est le furfurylacrylate d'éthyle qu'on obtient sans difficultés par condensation du furfural et de l'acétate d'éthyle.

L'hydrogénation de cet ester à l'aide du nickel de Raney est

aisée: sous 90 atm. et à 110°, 118 g de furfurylacrylate d'éthyle ont fixé 47 l (Th. 47,7 l) d'hydrogène en 35 minutes.

On isole ainsi avec un rendement de près de 90 0/0 le tétrahydrofurfurylpropionate d'éthyle bouillant à 110° sous 15 mm. ( $D_{15}^0 = 1,024$   $n_D^{20} = 1,4443$ ) (3).

#### *Triacétate du pentanetriol-1.4.5*

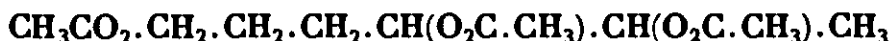


On a chauffé en tubes scellés pendant 15 h. à 210°, 128 g. d'acétate de tétrahydrofurfuryle avec leur poids d'anhydride acétique et environ 0,1 g. de chlorure de zinc fondu.

Par rectification, on isole 21 g. d'acétate inaltéré et 136 g. de triacétate de pentanetriol.

La rupture du cycle n'a donc porté que sur 83 0/0 de l'acétate mis en œuvre; et le rendement en ester triacétique est de 74 0/0. Cet ester a déjà été décrit dans une note antérieure (4).

#### *Triacétate de l'hexanetriol-1.4.5.*



A partir de 7 g d'acétate de l'époxy-1.4-hexanol-5, traité dans les mêmes conditions que précédemment on a recueilli 7,5 g du triacétate de l'hexanetriol-1.4.5. C'est un liquide incolore et presque inodore bouillant à 164-165° sous 12 mm. Rendement 67 0/0.

$D_{15}^0 = 1,101$ ;  $n_D^{20} = 1,44029$ ; R. M. = 62,27 trouvé; R. M. = 62,59 calculé.

Dosage d'acétyl. — Trouvé:  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  = 68,27. — Calculé pour  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2$  = 68,08.

#### *Triacétate de l'heptanetriol-1.4.5.*



1° A 200° (durée: 18 h), 85 g d'acétate de l'époxy-1.4-heptanol-5 réagissant sur une fois et demi la quantité théorique d'anhydride acétique ont donné seulement 17 g d'ester triacétique et on a pu récupérer 60 g d'acétine inaltérée. Taux de rupture: 29 0/0. Rendement en triacétate: 39 0/0:

2° A 210° (durée 18 h) et à partir des mêmes quantités de produits on a recueilli 52 g d'acétate et 34 g de triacétate.

Taux de rupture: 38 0/0. Rendement en triacétate: 64 0/0.

3° A 230° (durée 18 h.), 60 g d'acétate est fourni 23,5 g de triacétate et on a retrouvé seulement 35 g d'acétine inaltérée.

Le taux de la rupture est donc monté à 41 0/0; mais le rendement en ester triacétique n'est pins que de 60 0/0.

La température optima à laquelle le cycle s'ouvre selon la réaction 1 semble donc se placer vers 210-220°.

Le triacétate de l'heptanetriol-1.4.5 est un liquide assez peu mobile et qui, malgré de nombreuses rectifications, est faiblement

coloré en jaune. Il bout à 169-170° sous 12 mm (180-181° sous 22 mm).

$D_{15}^{20} = 1,076$ ;  $n_D^{18} = 1,43928$ ; R. M. = 67,01 trouvé; R. M. = 67,21 calculé.

Dosage d'acétyle. — Trouvé :  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,09$ . — Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,59$ .

En rectifiant les fractions intermédiaires recueillies dans les essais précédents, on a isolé environ 1 g d'un produit éthylénique bouillant à 128-130° sous 15 mm.; ses constantes ( $D_{15}^{20} = 1,003$ ,  $n_D^{15} = 1,4426$ ) s'accorderaient assez avec l'hypothèse d'un diacétate éthylénique résultant de la réaction 2.

*Triacétate du nonane-triol-1.4.5.*



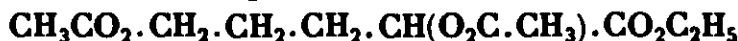
50 g d'acétate de l'époxy-1.4-nonanol-5 ont été chauffés pendant 10 h à 210-215° avec 40 g d'anhydride acétique et une trace de chlorure de zinc. On recueille 18 g d'acétine qui ont échappé à la réaction et 36 g de triacétate. Taux de rupture : 64 0/0. Rendement en ester triacétique : 75 0/0.

L'acétate du nonane-triol-1.4,5 bout à 195-197° sous 22 mm avec une légère décomposition semble-t-il, car le distillat est nettement coloré en jaune d'or. Sous un vide plus poussé (Eb. : 147-148° sous 4 mm., 143-144° sous 8 mm.) on obtient un liquide presque incolore, mais qui ne tarde pas à jaunir à l'air.

$D_{15}^{20} = 1,046$ ;  $n_D^{17} = 1,44341$ ; R. M. = 76,57 trouvé; R. M. 76,43 calculé.

Dosage d'acétyle. — Trouvé :  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 58,80$ . — Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 58,60$ .

*Diacétate du pentanediol-2.5-oate d'éthyle.*



La rupture du cycle du tétrahydropyromucate d'éthyle ne commence que vers 190°.

A 200° le taux de rupture atteint 45 0/0.

A 230° (durée 10 h.) 58 g d'ester tétrahydropyromucique chauffés avec 60 g d'anhydride acétique et 0,1 g de chlorure de zinc ont fourni 38 g de diacétate (réaction 1) et on a récupéré 24 g du produit initial. Taux de rupture 58 0/0. Rendement 66 0/0.

Même en réduisant la quantité de chlorure de zinc on n'évite pas la production d'une masse résineuse (18 g dans l'essai précédent).

L'ester diacétique du dihydroxy-2.5-valérianate d'éthyle est un liquide incolore et doué d'une très faible odeur acétique; il bout à 160-161° sous 12 mm.

$D_{15}^{20} = 1,123$ ;  $n_D^{15} = 1,43909$ ; R. M. = 57,95 calculé; R. M. 57,73 trouvé.

Dosage d'acidité (exprimé en  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ). — Trouvé :  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 71,98$ . — Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 71,95$ .

*Diacétate de l'heptanediol-4.7-oate d'éthyle.*



A 200° (durée 10 h.) et à partir de 13 g de tétrahydrofurfurylpropionate d'éthyle, on recueille 5 g d'ester inaltéré, 1 g d'un produit

éthylénique bouillant à 143-145° sous 10 mm. et 11 g de diacétate provenant de la réaction 1. Le taux de la rupture est donc de 61 0/0 et le rendement en ester diacétique, de 87 0/0.

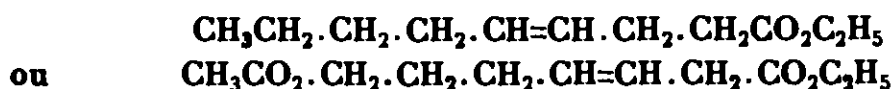
En opérant à 205° et en prolongeant le chauffage pendant 20 h, le taux de rupture s'élève à 86 0/0, le rendement en diacétate restant sensiblement le même.

L'ester diacétique de l'acide dihydroxy-4.7-heptylique bout à 182-183° sous 10 mm.

$D_{15}^{20} = 1,101$ ;  $n_D^{18} = 1,44912$ ; R. M. = 66,82 trouvé; R. M. = 67,21 calculé.

Dosage d'acidité (évalué en  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ). — Trouvé :  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,76$ . — Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 64,59$ .

La fraction 143-145° sous 10 mm donne après rectification un liquide incolore bouillant à 148-150° sous 16 mm; il décolore rapidement une solution chlorocarbonique de brome. Ses constantes et son indice d'acidité montrent qu'il s'agit de l'ester acétique d'un heptène-ol-7-oate d'éthyle.



$D_{15}^{25} = 1,029$ ;  $n_D^{25} = 1,44872$ ; R. M. 55,76 trouvé; R. M. 55,83 calculé.

Dosage d'acidité (exprimé en  $\text{CH}_3\text{CO}_2$ ). — Trouvé :  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 55,4$ . — Calculé pour  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2 = 55,1$ .

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, 1162.
- (2) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), 4, 846.
- (3) R. PAUL et G. HILLY, *C. R.*, 1939, 208, 359.
- (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1933 (4), 53, 417.

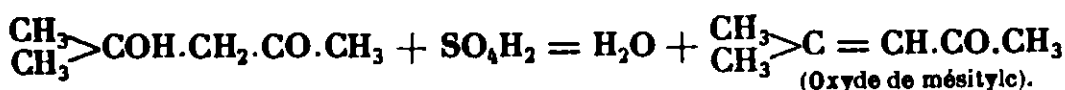
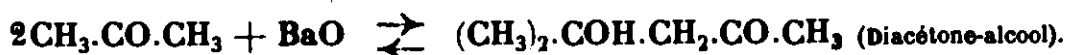
(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

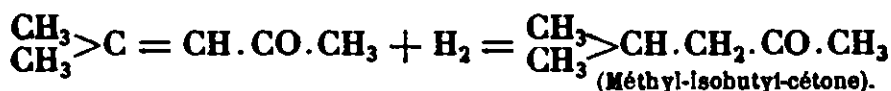
**N° 27. — Synthèse de la diacétone alcool (méthyl-2-pentanol-2-one-4); Déshydratation de la diacétone alcool; Hydrogénation de l'oxyde de mésityle,**  
par MM. BOURDIOL, CALCAGNI et DUCASSE.

(20.1.1941.)

Cet exposé précise les conditions de passage de l'acétone à la méthyl-isobutyl-cétone, substance présentant un indice d'octane élevé et dont la préparation industrielle pourrait être envisagée à la lumière de nos résultats expérimentaux.

Cette série d'opérations est bien connue :





A) *Synthèse de la diacétone alcool* (Méthyl-2-pentanol-2-one-4).

De toutes les méthodes décrites, la meilleure est décrite avec assez de précisions dans « Synthèses organiques » Masson et C<sup>o</sup> Editeurs P. 272.

Les auteurs produisent l'ébullition à reflux de l'acétone dans un Soxhlet contenant la baryte anhydre; ils indiquent dans les notes 4 et 5 un *rendement de 70 à 80 0/0 après 40 à 50 heures de chauffage*.

Par contre, ils ne précisent nullement les meilleures températures pour la réaction ni la masse de baryte employée et ne se soucient nullement du *rendement horaire*.

Nous avons donc été conduits à une étude physico-chimique de la réaction; étude dont les résultats nous ont permis de réaliser un appareil particulièrement heureux pour la condensation désirée.

*Etude physico-chimique de la réaction donnant la diacétone alcool.*



Pour obtenir les courbes représentant les quantités de diacétone alcool obtenues en fonction du temps, à diverses températures et avec des proportions variables de catalyseur nous avons agité vivement, à l'aide d'un agitateur à palettes dans un Erlenmeyer le mélange d'acétone et de baryte.

Des prélèvements ont été faits au bout de temps connus, puis filtrés rapidement et évaporés à froid dans le vide pour extraire l'acétone non condensée.

Le résidu est pesé et donne la quantité formée de diacétone-alcool.

Résultat des expériences.

Marche de la réaction. (Courbe I).

Température : 16,5°. Acétone : 300 g. Baryte : 80 g.

| Temps<br>(en heures) | Prélèvements<br>(en g) | Diacétone alcool<br>(en g) | 0/0 de diacétone<br>alcool |
|----------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1/2                  | 49,95                  | 2                          | 4                          |
| 1                    | 42,5                   | 2,8                        | 6,6                        |
| 1 1/2                | 36,73                  | 3,15                       | 8,6                        |
| 2                    | 41                     | 4,16                       | 10,1                       |
| 5                    | 28,24                  | 3,6                        | 12,6                       |
| 20                   | 27,5                   | 3,5                        | 12,8                       |

Influence de la masse de baryte employée. (Courbe II).

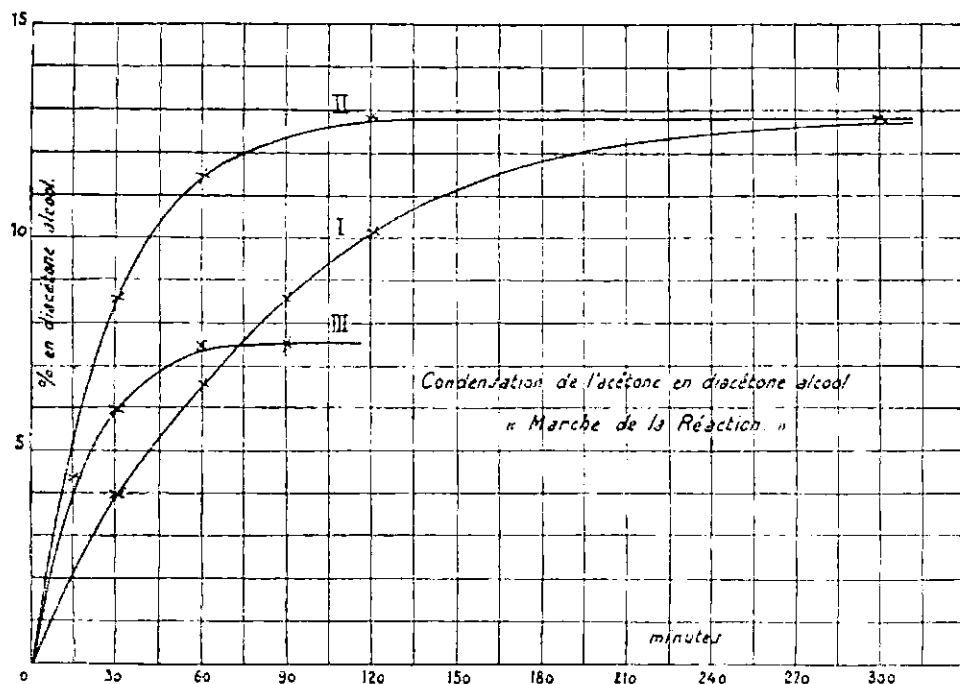
Température : 16,5° Acétone : 300 g Baryte : 160 g

| Temps<br>en heures) | Prélèvements<br>(en g) | Diacétone alcool<br>(en g) | 0/0 de diacétone<br>alcool |
|---------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1/2                 | 21,45                  | 1,85                       | 8,5                        |
| 1                   | 19,10                  | 2,20                       | 11,5                       |
| 2                   | 20,02                  | 2,61                       | 12,8                       |

## Influence de la température. (Courbe III).

Température : 40°. Acétone : 300 g Baryte : 80

| Temps<br>(en heures) | Prélèvements<br>(en g) | Diacétone alcool<br>(en g) | O/0 de diacétone<br>alcool |
|----------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1/4                  | 34                     | 1,5                        | 4,4                        |
| 1/2                  | 31                     | 1,85                       | 5,95                       |
| 1                    | 28,30                  | 2,10                       | 7,50                       |
| 1 1/2                | 28,30                  | 2,15                       | 7,50                       |

*Interprétation pratique de ces résultats.*

La courbe I montre que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 2 heures et correspond à 12,8 0/0 de diacétone alcool formée.

La courbe II montre que la vitesse de la réaction croît rapidement avec la masse de baryte employée, l'équilibre n'étant évidemment pas modifié.

La courbe III montre que la réaction est exothermique ; la constante d'équilibre diminue bien quand la température augmente ; l'équilibre correspond à 7 0/0 en diacétone alcool et est atteint au bout de 1 heure environ.

Une expérience de longue durée faite à 0° nous a donné une concentration d'équilibre de 22,9 0/0 en diacétone alcool.

*Conclusion.* — La condensation de l'acétone en diacétone alcool, fournira le *rendement horaire le meilleur* en opérant avec un grand excès de baryte, à la température ordinaire, et en utilisant la méthode de circulation du Soxhlet qui élimine la diacétone alcool au fur et à mesure de sa formation.

Il y a intérêt à réaliser le passage rapide de l'acétone sur un

grand excès de baryte, la perméabilité de la baryte finement broyée étant augmentée en la mélangeant à de la brique pilée ou à de la pierre ponce.

*Note.* — L'utilisation de la strontiane comme catalyseur a donné des résultats à peu près nuls.

*Appareil de condensation perfectionné (Soxhlet modifié)-Résultats.*

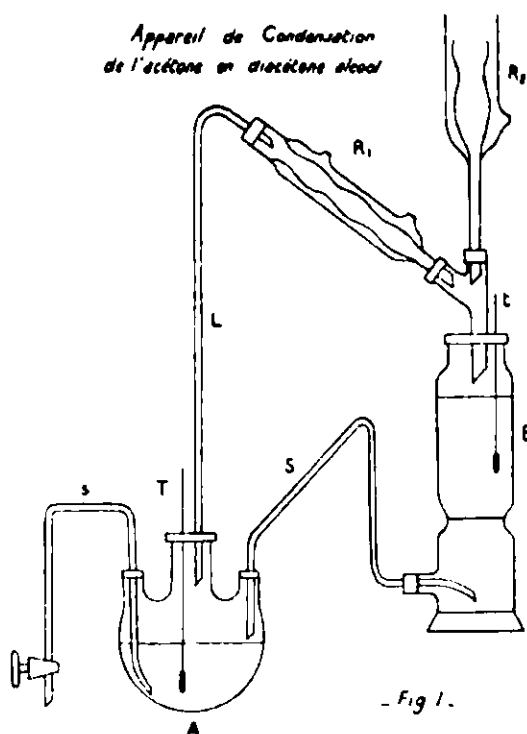
L'appareil que nous avons réalisé (fig. I) comprend : le ballon de chauffage de l'acétone : A ; la colonne de condensation B ; contenant la baryte mélangée à une matière inerte destinée à faciliter la filtration (brique pilée, pierre ponce) : et contenue dans une cartouche de papier filtre qui évite les entraînements de baryte dans le ballon.

Il est complété par : deux réfrigérants  $R_1$  et  $R_2$  ; deux siphons S et s ; deux thermomètres T et t.

Les vapeurs d'acétone se dégagent par le tube L et sont refroidies en  $R_1$ .

Le mélange acétone — diacétone alcool retourne au ballon de chauffage par le siphon S.

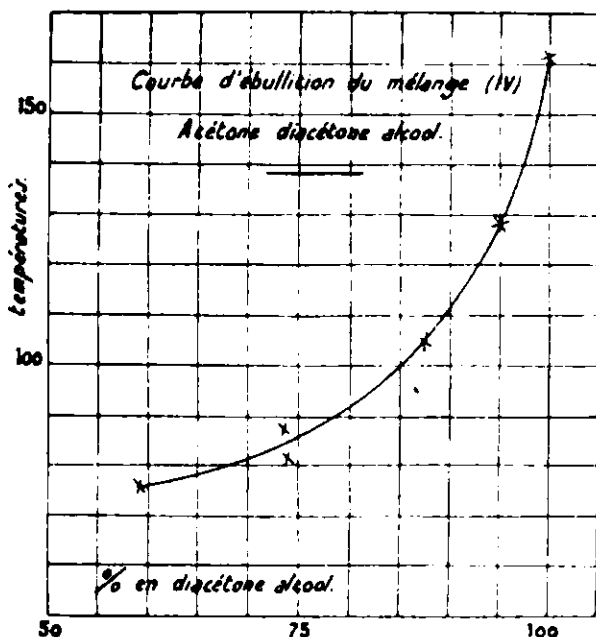
Grâce au thermomètre T placé dans le ballon A on peut suivre la température du mélange acétone-diacétone alcool formé.



Des prises de ce mélange ayant été faites au cours de la réaction, nous avons pu construire la courbe de la température d'ébullition du mélange en fonction de sa constitution (courbe IV).



Voici, à titre d'exemple, la marche de deux opérations :



### 1<sup>re</sup> Expérience.

Masse d'acétone traitée : 260 g

Température moyenne de la réaction : 22-25°

| Durée des tours (en min.) | Température du liquide dans le ballon A avant chaque siphonage (en deg.) | Température de la réaction dans la colonne B contenant la baryte (en deg.) |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 20                        | 57                                                                       | 22                                                                         |
| 14                        | 62                                                                       | 22                                                                         |
| 15                        | 63                                                                       | 21                                                                         |
| 14                        | 67                                                                       | 21                                                                         |
| 14                        | 69,5                                                                     | 23                                                                         |
| 13                        | 72                                                                       | 23,5                                                                       |
| 9                         | 74                                                                       | 23,5                                                                       |
| 10                        | 77                                                                       | 22                                                                         |
| 11                        | 81                                                                       | 22                                                                         |
| 14                        | 87                                                                       | 21                                                                         |
| 13                        | 91                                                                       | 21                                                                         |
| 12                        | 90                                                                       |                                                                            |

2h. 19

La masse de matière extraite du ballon A après 2 heures de réaction, est de 103 g et contient 82 g de diacétone alcool.

Le rendement de la réaction, pour 260 g d'acétone traités est de 31 0/0 en 2 heures.

**Conclusion.** — Ces résultats sont en accord avec l'étude physico-chimique de la réaction.

Il y a intérêt, pour augmenter le rendement horaire, à éliminer le mélange d'acétone et de diacétone alcool quand sa composition atteint 78 à 85 0/0 de diacétone alcool (Pt. d'ébullition : 90°-95°).

2<sup>e</sup> Expérience.

Température moyenne de la réaction 22-25°.

| Temps<br>entre chaque<br>siphonage<br>(en min.) | Température du<br>liquide dans le ballon A<br>avant chaque siphonage<br>(en deg.) | Température de la<br>réaction dans<br>la colonne B à baryte<br>(en deg.) |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| 10                                              | 61                                                                                | 29,5-36                                                                  |
| 14                                              | 61,5                                                                              | 40-42                                                                    |
| 19                                              | 63,5                                                                              | 42-43                                                                    |
| 12                                              | 65,5                                                                              | 46                                                                       |
| 15                                              | 60                                                                                | 45-46,5                                                                  |
| 10                                              | 71,5                                                                              | 47-47,5                                                                  |
| 18                                              | 76,5                                                                              | 48                                                                       |
| 13                                              | 81                                                                                | 48,5                                                                     |
| 11                                              | 86,5                                                                              | 49,5-51,5                                                                |
| 12                                              | 93                                                                                | 51-54                                                                    |
| 12                                              | 00                                                                                | 51                                                                       |
| 2 h. 26                                         |                                                                                   |                                                                          |

Masse de matière extraite du ballon A après 2 h. 30 de réaction : 90 g à 78 0/0 de diacétone alcool.

Le rendement de la réaction pour 260 g d'acétone traités est de 27 0/0 en 2 h. 30.

*B) Déshydratation de la diacétone alcool.*

Le produit résultant de la première opération et contenant 90 et 95 0/0 de diacétone alcool est placé dans un appareil distillatoire ; l'acétone est préalablement chassée et récupérée.

Puis on ajoute à la diacétone alcool : 50 gouttes d'acide phosphorique pour 300 g environ de produit et l'on distille doucement.

La déshydratation se produit très rapidement.

Au début l'eau passe avec l'oxyde de mésityle vers 85-90° ; on recueille deux couches, puis la température monte progressivement et l'oxyde de mésityle distille jusqu'à la fin de l'opération, vers 128-130°, le rendement est quantitatif.

Si l'on opère, au contraire, cette déshydratation en présence d'acide sulfurique, il reste un résidu dans le ballon à distiller.

D'autre part, l'oxyde de mésityle ainsi obtenu en présence d'acide phosphorique est prêt pour l'hydrogénation catalytique tandis que préparé en présence d'acide sulfurique, il est nécessaire de laver le produit avec une solution alcaline avant l'hydrogénation.

(L'iode à 1/10.000 a été aussi indiqué pour effectuer cette déshydratation.)

*C) Hydrogénation de l'oxyde de Mésityle.*

Nous avons considéré d'emblée le problème industriel et opéré sous pressions moyennes, en présence de nickel de Raney.

Nous avons utilisé un autoclave à hydrogéner sous pression, avec agitateur à palettes.

Nous avons opéré dans les conditions suivantes :

|                         |           |
|-------------------------|-----------|
| Oxyde de mésityle.....  | 300 g     |
| Nickel de Raney.....    | 30 g      |
| Eau.....                | 10 g      |
| KOH (en pastilles)..... | 1 g       |
| Pression.....           | 40 atmos. |

Dès la température ordinaire, le brassage commençant, l'hydrogénation se produit.

Nous avons élevé la température jusqu'à 70°, pour compenser en partie la perte de pression.

L'absorption est très rapide: 1/2 heure. L'hydrogénation est totale et ne touche que la double liaison.

Le nickel de Raney est totalement récupéré et sert pour d'autres hydrogénations.

La méthyl-isobutyl-cétone est séchée sur du sulfate de soude et distillée.

Dans la pratique industrielle, on pourrait se contenter de sécher le produit hydrogéné et de l'utiliser brut.

Il résulte de ce travail que les trois réactions successives nécessaires pour passer de l'acétone à la méthyl-isobutyl-cétone s'effectuent très commodément, avec des rendements presque quantitatifs.

Les appareils industriels à utiliser nous paraissent faciles à réaliser en s'inspirant de nos montages.

Deux problèmes économiques sont seulement à considérer: les sources d'acétone et d'hydrogène.

## N° 28. — Sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique; par Marc FOEX.

(17.2.1941.)

L'auteur étudie la nitration des linters de coton par les vapeurs sèches d'acide nitrique de concentration voisine de 100 0/0, les opérations sont effectuées sous 35 mm., 50 mm., 70 mm. de mercure de pression à diverses températures (34° à 55°). Une épaisseur suffisante de cellulose permet de suivre, à l'aide de thermocouples, la nitration à différents niveaux de la masse. La réaction est exothermique, il se produit une élévation de température de la cellulose au début de l'opération, sans que toutefois cette température dépasse une certaine valeur limite, dépendant des différents facteurs conditionnant la réaction, mais surtout de la pression. La nitration est d'autant plus rapide que la température est plus élevée.

Des nitrations de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique ont été effectuées précédemment par F. Trombe et ses collaborateurs (1 et 2). En opérant dans un appareil en verre sur 4 g. de cellulose, ces auteurs ont obtenu des nitrocelluloses de taux d'azote allant jusqu'à 13,62 0/0. En outre F. Trombe (\*) a mis au point un appareil d'aluminium, permettant de nitrer la cellulose en phase vapeur, c'est ce dernier appareil que l'auteur a utilisé.

Sur la nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique il

(\*) La description de cet appareil sera publiée ultérieurement par M. F. TROMBE.

faut encore citer les brevets de Voigt (3 et 4) et les travaux de Rogowin et Tichonow (5), ces derniers nitrent la cellulose par diffusion de vapeurs nitriques saturantes sous la pression normale, ce qui a l'inconvénient de nécessiter une durée de nitration extrêmement longue (48 heures).

La nitration de la cellulose par l'acide nitrique en vapeurs est le procédé de nitration le plus simple qui puisse être réalisé, car il ne fait intervenir aucun corps accessoire (diluant ou déshydratant) comme les procédés par trempage en milieu liquide (acide nitrique + acide sulfurique, par exemple). Le traitement de la cellulose par l'acide nitrique liquide pur présente l'inconvénient de donner des produits gélatinisés par suite de la dissolution transitoire de la nitrocellulose moyennement nitrée dans l'acide nitrique (6), alors que dans la nitration en phase vapeur, l'eau de la réaction étant éliminée au fur et à mesure de sa formation, on n'observe pas de produits gélatinisés ou durcis. Les nitrocelluloses préparées par cette méthode possèdent de ce fait des qualités différentes des nitrocelluloses ordinaires.

Si l'on se reporte aux courbes de distillation des solutions acide nitrique-eau riches en acide, les vapeurs contiennent plus d'acide nitrique que la phase liquide correspondante en équilibre avec elles, à la température et à la pression considérée. Il existe pour les mélanges eau-acide nitrique un azéotrope; d'après Pascal et Garnier (7) il correspond aux concentrations en acide nitrique de 65 0/0 et de 66,4 0/0 pour les pressions respectives de 40 mm. et 116 mm. Les températures maxima d'ébullition sont 51°,6 et 72°,1. Voici quelques résultats obtenus par ces auteurs :

TABLEAU I.

| Pression<br>mm. mercure | Température<br>d'ébullition | Composition<br>de la phase liquide |                     | Composition<br>de la phase vapeur |                     |
|-------------------------|-----------------------------|------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------|
|                         |                             | NO <sub>3</sub> H 0/0              | NO <sub>2</sub> 0/0 | NO <sub>3</sub> H 0/0             | NO <sub>2</sub> 0/0 |
| 40                      | 29°                         | 94,52                              | 0,35                | 99,43                             | 0,4                 |
| 40                      | 27°,5                       | 99,42                              | 0,28                | 99,63                             | 0,25                |
| 116                     | 43°,5                       | 97,62                              | 0,26                | 99,47                             | 0,31                |
| 116                     | 41°,5                       | 97,5                               | 0,29                | 99,33                             | 0,41                |

En ce qui concerne les pressions partielles des mélanges d'eau et d'acide nitrique, indiquons les travaux récents de Wilson et Miles (8). Les températures d'ébullition de l'acide nitrique de concentration voisine de 100 0/0 sont en l'absence de toute dissociation [chiffres calculés d'après ceux de Pascal et Garnier (7)] 25°, 29° et 33° sous 35,50 et 70 mm. de mercure de pression et les températures d'ébullition correspondantes de l'eau 31°, 7 38°, 1 et 44°, 5.

La réaction de nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique est conditionnée par les différents facteurs suivants :

Temps,  
Température,  
Pression,  
Concentration des vapeurs d'acide nitrique,  
Débit d'acide nitrique,

Quantité de cellulose,  
Nature de la cellulose,  
Forme de la capacité de nitration,  
Répartition de la cellulose dans la capacité de nitration.

Le procédé décrit dans ce mémoire consiste à envoyer des vapeurs sèches d'acide nitrique de concentration voisine de 100 0/0 sur 100 g. de linters de coton placés dans une capacité de nitration cylindrique et verticale, à chauffage réglable. Les vapeurs émises par de l'acide nitrique placé dans un bouilleur, sont portées ensuite à la température désirée par passage dans un tube surchauffeur avant de traverser la capacité de nitration de haut en bas. Après passage sur la cellulose l'acide est condensé dans un réfrigérant et fait retour au bouilleur. La température de la capacité de nitration doit être telle qu'il n'y ait pas de condensation liquide sur la cellulose pour éviter la gélatinisation.

La cellulose se présente dans la capacité de nitration sous forme d'un cylindre vertical de 27 cm. de haut et 10 cm. de diamètre. Cette forme est particulièrement commode pour l'étude de l'évolution de la nitration du haut en bas de la masse de cellulose.

Des thermocouples pénètrent sous gaine d'aluminium dans la cellulose, l'un H dans le haut et dans l'axe du cylindre, les deux autres B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> dans le bas (B<sub>1</sub> dans l'axe du cylindre, B<sub>2</sub> près de la paroi), c'est-à-dire dans la partie de la masse de cellulose traversée en dernier lieu par les vapeurs d'acide nitrique.

### *Marche des nitrations.*

Les différents essais ont été effectués en utilisant 5 litres d'acide nitrique de concentration comprise entre 99 0/0 et 100 0/0 (soit 7,65 kg.), obtenu par distillation préalable d'acide à 48° Bé (acide à 95 0/0). Après nitration de 100 g. de linters de coton sec, donnant par exemple 179 g. de nitrocellulose à 13,75 0/0 d'azote et 31,7 g. d'eau, le titre de l'acide baisse légèrement dans le bouilleur (0,5 0/0 environ), mais la concentration des vapeurs émises reste très voisine de 100 0/0.

Examinons comment se présentent les variations de température données par les thermocouples H, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, pénétrant dans la masse de cellulose, au cours d'une opération (essai n° 10, courbes de la figure 1, p. suivante).

La température initiale de la capacité de nitration étant réglée, le bouilleur est mis en marche (temps 0). Après passage de quelques vapeurs nitreuses, visibles dans un viseur (minute 2), et le début de distillation de l'acide (minute 3) (température des vapeurs d'acide nitrique 40°), un rapide accroissement de température se produit en H (minute 5), puis en B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub> (minute 6). Les maxima de température atteints (47° H, 51°,5 B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>) (minute 7 et minute 8) correspondent à des accroissements de température de 8°,5 (H), 11°,5 (B<sub>1</sub>) et 11° (B<sub>2</sub>).

Après passage au maximum, la température décroît, passe par un minimum et croît à nouveau légèrement. Ce dernier phénomène,

assez net dans la partie inférieure de la masse de cellulose ( $B_1$  et  $B_2$ ), est à peine perceptible dans la partie supérieure (H) située vers l'arrivée des vapeurs.

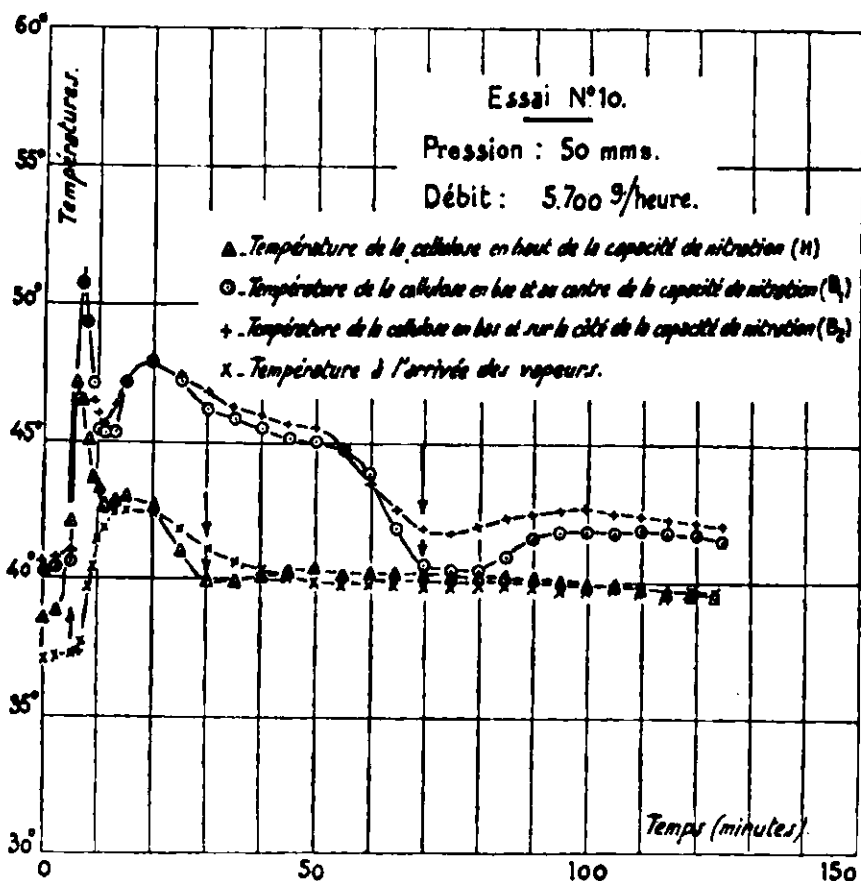


Fig. 1

Variation des températures de la cellulose et des vapeurs d'acide pendant la nitration.

La température H atteint assez vite un minimum (minute 30) voisin de la température initiale et de celle d'arrivée des vapeurs (40°) puis reste sensiblement constante. Dans la partie inférieure ( $B_1$  et  $B_2$ ) la température continue à se maintenir à une valeur pins élevée pendant un certain temps, on constate ainsi la présence d'une sorte de palier, puis vers la 50<sup>e</sup> minute la température baisse à nouveau rapidement et atteint, comme précédemment pour H, la température d'équilibre (minute 70), la réaction exothermique apparente est terminée.

Le fait que les diverses parties de la masse de cellulose ne sont pas soumises en début de nitration à des vapeurs d'acide de même concentration explique la différence des phénomènes observés entre le haut et le bas de la masse de cellulose. Tandis que les portions situées vers l'arrivée des vapeurs reçoivent immédiatement de l'acide très concentré, les autres par suite de la formation de l'eau de réaction des premières, sont traversées par des vapeurs d'autant plus diluées qu'elles sont placées plus bas dans la capacité de nitration. La concentration des vapeurs augmente au cours du temps dans les parties basses, à mesure que la réaction se poursuit et que l'eau est éliminée, pour atteindre finalement la

même valeur dans toute la capacité. Ainsi une première phase de la nitration aurait lieu dans le bas de la masse de cellulose au moment de l'arrivée des vapeurs diluées d'acide nitrique (premier maximum de température), puis des vapeurs plus riches parvenant aux parties inférieures il se produit un nouvel accroissement de l'effet thermique (deuxième maximum). De plus la durée de la réaction est plus considérable dans les régions ne recevant des vapeurs concentrées que lorsque la nitration des parties supérieures est suffisamment avancée.

Les diverses courbes de température obtenues dans les autres essais présentent un aspect semblable. Toutefois le deuxième maximum de température disparaît lorsque la température devient plus élevée (essai 9, figure 2) ou lorsque la pression augmente (essai 11, figure 3). En outre lorsque la température initiale de la cellulose est assez élevée, le phénomène exothermique devient peu marqué (essai 9, figure 2).

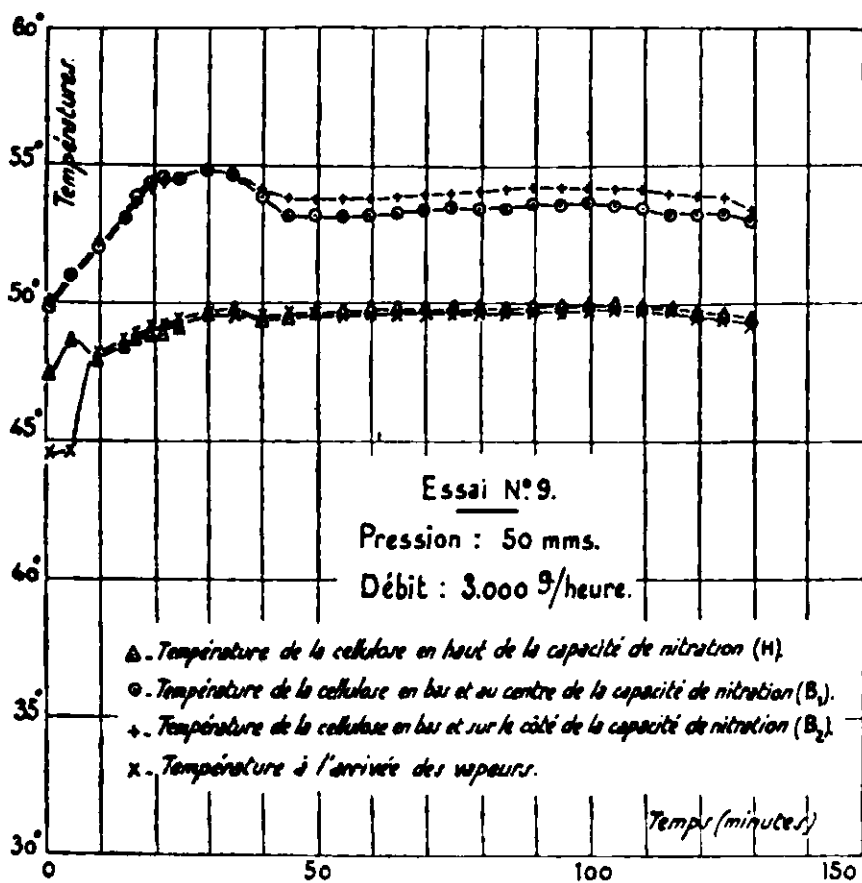


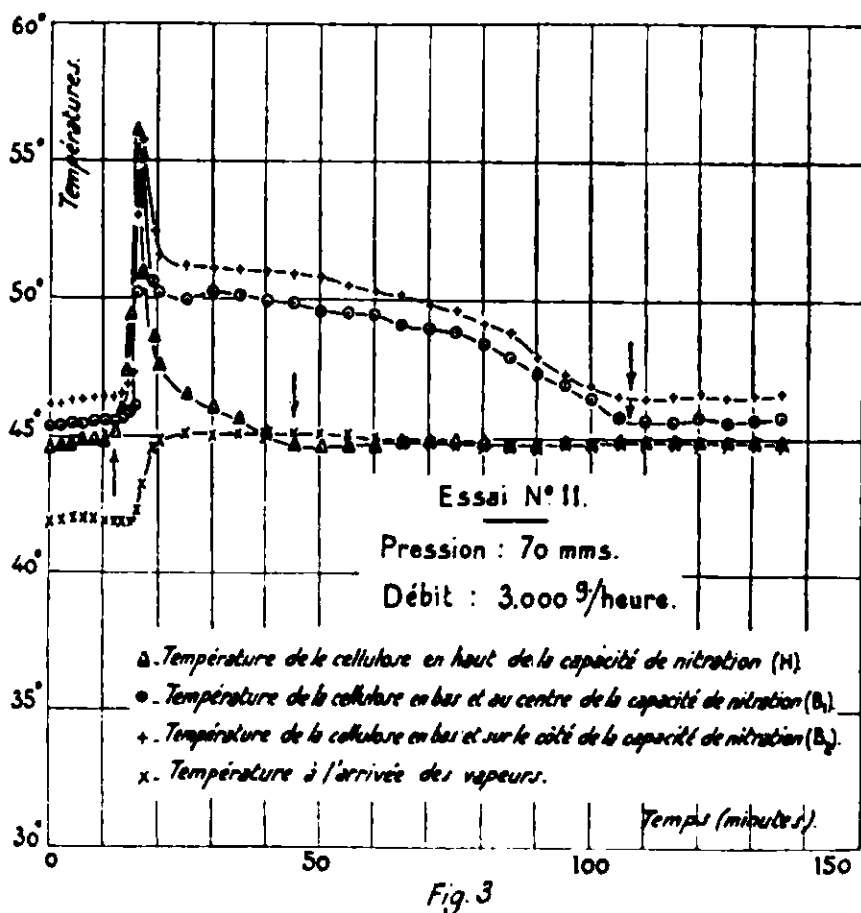
Fig. 2

Variation des températures de la cellulose et des vapeurs d'acide pendant la nitration.

D'une manière générale, ainsi qu'il apparaît dans les diverses courbes les indications du thermocouple  $B_1$  sont plus nettes que celles données par  $B_2$ . Ce dernier thermocouple, placé sur le côté de la capacité de nitration subissant plus fortement l'influence calorifique des parois.

Il est ainsi possible, grâce à des mesures de température, de

suivre l'évolution de la nitration en fonction du temps. La fin de la réaction exothermique apparente correspond à la formation d'une nitrocellulose de taux d'azote voisin de 13 0/0, mais un traitement plus prolongé est susceptible d'augmenter encore cette valeur.



Variation des températures de la cellulose et des vapeurs d'acide pendant la nitration.

Après nitration le produit obtenu est lavé 48 heures à l'eau bouillante.

Les conditions de nitration d'un certain nombre d'essais effectués sur 100 g. de linters de coton sont portées tableau 2. Dans les essais 7 à 13 la température d'arrivée des vapeurs est réglée de manière à être égale à la température initiale de la cellulose.

### *La réaction exothermique.*

Au moment de l'arrivée des vapeurs d'acide nitrique sur la cellulose, il se produit une réaction exothermique avec formation de nitrocellulose et élimination d'eau. Cet effet exothermique se traduit, ainsi qu'il apparaît ci-dessus, par une élévation de température de la masse de cellulose. Examinons dans quelle mesure les différents facteurs conditionnant la nitration interviennent à ce sujet.



TABLEAU II.

- A. N° de l'essai.  
 B. Pression en mm. Hg.  
 C. Débit d'acide g. heure.  
 D. Durée totale de la nitration.  
 E. Température d'arrivée des vapeurs d'acide.  
 F. Température de la cellulose avant la réaction exothermique.  
 G. Température maximum (réaction exothermique).  
 H. Elévation de la température lors de la réaction.  
 I. Durée de la réaction exothermique.

| A  | B  | C    | D     | E      | F                                                            | G                          | H                       | I                         |
|----|----|------|-------|--------|--------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| 1  | 50 | 4500 | 30 m. | 35°    | { H 38°<br>B <sub>1</sub> 39°<br>B <sub>2</sub> 40°          | 50°<br>50°, 5<br>50°, 5    | 12°<br>11°, 5<br>10°, 5 |                           |
| 2  | 50 | 4500 | 2 h.  | 34°, 5 | { H 37°, 5<br>B <sub>1</sub> 39°<br>B <sub>2</sub> 30°, 5    | 45°, 5<br>51°, 5<br>49°, 5 | 8°<br>12°, 5<br>10°     | 35 m.<br>85 m.<br>85 m.   |
| 3  | 50 | 4500 | 35 m. | 36°    | { H 41°<br>B <sub>1</sub> 44°<br>B <sub>2</sub> 44°          | 45°, 5<br>50°, 5<br>49°    | 4°, 5<br>6°, 5<br>5°    | 30 m.                     |
| 4  | 50 | 4500 | 2 h.  | 35°    | { H 40°, 5<br>B <sub>1</sub> 44°, 5<br>B <sub>2</sub> 45°    | 46°, 5<br>52°<br>52°       | 6°<br>7°, 5<br>7°       | 35 m.<br>70 m.<br>70 m.   |
| 5  | 50 | 4500 | 2 h.  | 40°    | { H 46°, 5<br>B <sub>1</sub> 50°, 5<br>B <sub>2</sub> 50°, 5 | 50°, 5<br>55°, 5<br>55°, 5 | 4°<br>5°<br>5°          | 23 m.<br>55 m.            |
| 6  | 50 | 3500 | 2 h.  | 37°, 5 | { H 43°, 5<br>B <sub>1</sub> 45°<br>B <sub>2</sub> 44°, 5    | 50°<br>53°<br>50°, 5       | 6°, 5<br>8°<br>6°       | 42 m.<br>100 m.<br>105 m. |
| 7  | 50 | 3000 | 2 h.  | 40°    | { H 30°, 5<br>B <sub>1</sub> 40°<br>B <sub>2</sub> 40°       | 50°<br>53°<br>53°          | 10°, 5<br>13°<br>13°    | 45 m.<br>110 m.           |
| 8  | 50 | 3000 | 2 h.  | 45°    | { H 44°, 5<br>B <sub>1</sub> 44°, 5<br>B <sub>2</sub> 45°    | 55°<br>54°, 5<br>54°, 5    | 10°, 5<br>10°<br>9°, 5  |                           |
| 9  | 50 | 3000 | 2 h.  | 50°    | { H 47°, 5<br>B <sub>1</sub> 50°<br>B <sub>2</sub> 50°       | 50°<br>55°<br>55°          | 2°, 5<br>5°<br>5°       |                           |
| 10 | 50 | 5700 | 2 h.  | 40°    | { H 38°, 5<br>B <sub>1</sub> 40°<br>B <sub>2</sub> 40°, 5    | 47°<br>51°, 5<br>51°, 5    | 8°, 5<br>11°, 5<br>11°  | 25 m.<br>65 m.<br>65 m.   |
| 11 | 70 | 3000 | 2 h.  | 45°    | { H 44°, 5<br>B <sub>1</sub> 45°, 5<br>B <sub>2</sub> 46°    | 56°<br>55°<br>56°          | 11°, 5<br>9°, 5<br>10°  | 35 m.<br>95 m.<br>95 m.   |
| 12 | 35 | 4500 | 40 m. | 36°    | { H 36°<br>B <sub>1</sub> 36°<br>B <sub>2</sub> 36°          | 43°<br>46°, 5<br>46°, 5    | 7°<br>10°, 5<br>10°, 5  | 32 m.                     |
| 13 | 35 | 4500 | 70 m. | 35°    | { H 35°<br>B <sub>1</sub> 35°<br>B <sub>2</sub> 35°          | 42°<br>44°, 5<br>43°, 5    | 7°<br>9°, 5<br>8°, 5    | 35 m.                     |

Si l'on considère les indications données par les thermocouples B<sub>1</sub> et B<sub>2</sub>, placés au bas de la capacité de nitration et moins influencés que le thermocouple H par l'action directe des vapeurs d'acide (température des vapeurs et débit), on trouve pour la moyenne des maxima à chaque pression (tableau 3).

TABLEAU III.

| Pression | Moyenne des maxima                                                                       |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| 35 mm.   | 45°, 5 (4 résultats 44°, 5 à 46°, 5).                                                    |
| 50 mm.   | 53° (20 résultats compris entre 50°, 5 et 55°, 5<br>en outre 49°, 49°, 5 50° et 56°, 5). |
| 70 mm.   | 55° (4 résultats).                                                                       |

*La température maximum atteinte est donc d'autant plus considérable que la pression est plus élevée.*

On remarque que *pour une même pression le maximum de température est toujours à peu près le même quelle que soit la température initiale de nitration*, et que par conséquent l'élévation de température est, toutes choses égales par ailleurs, d'autant moins considérable que la température initiale de la cellulose est plus élevée.

Cependant le maximum de température atteint ne dépend pas exclusivement de la pression. La *masse* de cellulose traitée intervient, les faibles quantités de cellulose subissant plus fortement l'influence thermique des vapeurs d'acide (action en général refroidissante) ; les différences observées ici à ce sujet sont importantes s'il s'agit de quantités de celluloses dix fois moindres (10 g.), mais assez faibles dans le passage de 50 à 100 g.

En outre une *faible densité de chargement de l'appareil* (densité apparente du linters de coton utilisé 0,05), un *débit d'acide considérable* favorisent l'obtention de maxima un peu moins élevés. Les différences observées tableau 3 sont principalement dues aux variations du débit d'acide.

Enfin à côté des pertes calorifiques que la masse en réaction subit du fait du passage des vapeurs nitriques, les échanges thermiques avec l'extérieur (parois de la capacité de nitration) sont peu importants, la surface totale offerte par les libres de cellulose étant beaucoup plus considérable que la surface apparente de la masse.

Les résultats précédents semblent indiquer que l'effet thermique de la réaction décroît avec la température et qu'il deviendrait nul à une certaine température pour une pression donnée. On peut se demander s'il n'y aurait pas à cette température équilibre entre la

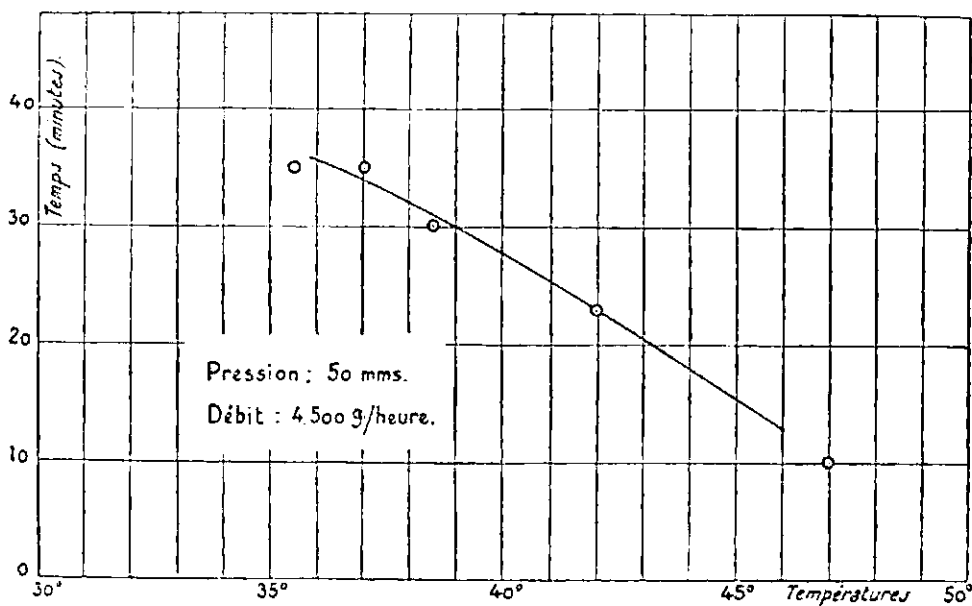


Fig. 4

Variation de la durée de nitration (obtention de nitrocelluloses à 13 % N) en fonction de la température.

nitration de la cellulose et la dissociation de la nitrocellulose formée. Ceci semble en relation avec l'obtention de nitrocelluloses de faibles taux d'azote lorsqu'on effectue les nitrations à des températures trop élevées (\*).

*La durée de la nitration* apparente c'est-à-dire le temps pratiquement nécessaire pour que le taux d'azote de la nitrocellulose atteigne une valeur de 13 0/0 environ, *diminue lorsque la température augmente*. Les variations de cette durée de nitration en haut de la masse de cellulose traitée (indications du thermocouple II) en fonction de la température initiale de la cellulose sont représentées sur la courbe de la figure 4. Les 5 essais dont les résultats ont servi à tracer cette courbe ont été effectués dans des conditions par ailleurs analogues avec 100 g. de linters de coton, sous 50 mm. de pression et un débit d'acide de 4500 g. heure. Les résultats obtenus à 47° sont peu nets, il y aurait peut être déjà à cette température un début de décomposition de la nitrocellulose. Une courbe d'allure comparable à la précédente s'obtiendrait en considérant la durée de la nitration apparente en bas de la masse de cellulose, mais les temps nécessaires à la réaction sont beaucoup plus grands.

Pour une même température et un même débit d'acide nitrique le temps nécessaire à la nitration est d'autant plus court que la pression est plus basse, toutefois une pression plus élevée permettant d'opérer à plus haute température, tout en évitant la décomposition de la nitrocellulose formée, il est possible de réduire ainsi la durée de la nitration. Pour une même température et une même pression la nitration est d'autant plus rapide que le débit d'acide nitrique est plus considérable.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560.
- (2) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Mémorial des Poudres*, 1938, 28, 308.
- (3) A. VOIOT, D. R. P. n° 249.272, 1907.
- (4) A. VOIOT, D. R. P., n° 246.269, 1912.
- (5) ROGOWIN et TICHONOW, *Cellulosechemie*, 1934, 15, 102.
- (6) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 894.
- (7) PASCAL et GARNIER, *Ann. Chim. Phys.*, 1921, 15, 253.
- (8) G. L. WILSON et F. D. MILES, *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 356.

(\*) Les propriétés des nitrocelluloses préparées par cette méthode, seront examinées dans une note ultérieure.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Institut de Chimie, Paris.)

**N° 29. — Propriétés des cotons nitrés par l'acide nitrique en vapeurs; par Marc FOEX.**

(17.2.1941.)

L'auteur examine les diverses propriétés des linters de coton nitrés par les vapeurs sèches d'acide nitrique à 100 0/0. On obtient en particulier des nitrocelluloses à forts taux d'azote, atteignant 18,89 N 0/0. Les influences des différents facteurs conditionnant la nitration (temps, température, pression...) sur les caractéristiques des nitrocelluloses sont successivement étudiées. Un parallèle entre les propriétés de ces nitrocelluloses et de celles obtenues par trempage dans les mélanges sulfonitriques termine ce travail.

Dans une note précédente (1) l'auteur a étudié la nitration des linters de coton par les vapeurs sèches d'acide nitrique à 100 0/0. Les vapeurs d'acide nitrique sont envoyées sous pression réduite (35 à 70 mm. de mercure) sur 100 g. de coton préalablement porté à une température déterminée (34° à 55°). Il se produit une réaction exothermique, qui est suivie à l'aide de thermocouples pénétrant sous gaine d'aluminium dans la masse de cellulose; après une élévation momentanée la température se stabilise.

La masse de cellulose se présente dans la capacité de nitration sous forme d'un cylindre de 27 cm. de hauteur et de 10 cm. de diamètre et est traversée du haut en bas par les vapeurs d'acide nitrique. Elle est, après nitration, divisée de haut en bas en trois fractions égales (S), (C) et (I) (supérieure, centrale et inférieure), puis chacune de ces fractions est traitée pendant 48 heures par de l'eau à l'ébullition (a).

Les déterminations suivantes ont été effectuées sur chacune des 3 portions des divers essais :

- 1°) taux d'azote;
- 2°) solubilité dans le mélange éther-alcool 2-1
- 3°) viscosité des solutions acétoniques à 1 0/0, à 15°
- 4°) stabilité (épreuve à 110°).

En outre des investigations effectuées au moyen de rayons X ont été publiées antérieurement par G. Champetier et l'auteur (2 et 3).

Les taux d'azote ont été déterminés par la méthode de Dewarda. La nitrocellulose est dissoute dans une lessive de potasse, puis la

(a) Ce temps de lavage (48 heures) a été choisi à priori, mais il n'est pas nécessaire d'effectuer des traitements aussi prolongés. Ainsi les nitrocelluloses traitées une demi-heure à l'eau bouillante possèdent des propriétés de stabilité voisines de celles lavées 48 heures. Deux heures de lavage par l'eau bouillante sont suffisantes. La stabilisation des nitrocelluloses préparées en phase vapeur est donc plus rapide que celles des celluloses nitrées par les bains sulfonitriques. Cette différence est due pour une part à la faible quantité d'acide nitrique résiduaire retenue par les celluloses nitrées par les vapeurs sèches d'acide nitrique et d'autre part à l'absence d'éthers sulfonitriques d'élimination difficile tels qu'il s'en forme à côté des nitrocelluloses préparées par trempage dans les bains sulfonitriques.

solution ainsi formée est traitée par l'alliage Dewarda (Al 50, Cu 45, Zn 5). L'ammoniac dégagé est recueilli dans une quantité connue d'acide sulfurique titré. On dose ensuite l'acide en excès.

Les solubilités dans le mélange éther-alcool dit éther à 56° Bé (2 parties en volume d'éther sulfurique à 65° pour une partie d'alcool à 95°) sont obtenues en agitant un poids donné de nitrocellulose (1 g. 5, environ) dans 150 cm<sup>3</sup> d'éther-alcool, après repos on prélève une portion de la solution, de laquelle on sépare la nitrocellulose dissoute par addition d'eau.

Les viscosités des solutions à 1 0/0 de nitrocelluloses dans l'acétone sont déterminées par la mesure des vitesses d'écoulement de ces solutions dans un tube capillaire et en comparant ces résultats avec ceux obtenus avec des liquides de viscosité connue (viscosité de l'acétone à 15°.  $\eta = 3,44 \times 10^{-3}$  c. g. s.).

Les épreuves de résistance à 110° ont été effectuées par M. Demougin que je remercie bien vivement ici. Les nitrocelluloses sont chauffées à 110° en présence de papier de tournesol, on note le temps au bout duquel le papier commence à rougir par suite d'un début de dissociation de la nitrocellulose.

Un certain nombre des résultats obtenus avec des préparations portant sur 100 g. de cellulose figurent sur le tableau 1. (p. 392).

#### *Influence des différents facteurs conditionnant la nitration sur les nitrocelluloses obtenues.*

Selon les conditions de la nitration les nitrocelluloses obtenues possèdent des caractéristiques fort différentes. Examinons à ce sujet l'influence des principaux facteurs.

*Le temps.* — Les essais 1 et 2 ne diffèrent que par la durée de la nitration. Il en est de même des essais 3 et 4 ou encore des essais 12 et 13.

Les taux d'azote tendent avec le temps de nitration vers une valeur limite maximum dans les conditions de l'expérience. Toutefois si le taux d'azote de la partie supérieure (S) se rapproche rapidement de ce maximum, il n'en est pas de même pour la partie centrale (C) et surtout pour la partie inférieure (I). Cela se conçoit aisément, la cellulose de ces dernières régions commençant à être nitrée par des vapeurs d'acide diluées par l'eau de réaction des parties supérieures, il est nécessaire d'attendre la fin de la réaction dans le haut de la capacité de nitration pour que les portions sous-jacentes soient atteintes par l'acide concentré. Toutefois le taux d'azote maximum susceptible d'être obtenu après un temps de nitration suffisamment long est toujours élevé avec les vapeurs d'acide concentré (13,3 à 13,89 N 0/0) si la température ne dépasse cependant pas une certaine valeur pour la pression considérée (début de décomposition de la nitrocellulose).

La fin de la réaction exothermique, constatée à l'aide de thermocouples, correspond à l'obtention de nitrocelluloses de taux d'azote voisin de 13 0/0. En prolongeant l'opération le taux d'azote augmente encore légèrement. Cela n'est toutefois plus exact par

TABLEAU I. (b)

- A. N° de l'essai.  
 B. Pression en mm. Hg.  
 C. Débit d'acide g. heure.  
 D. Durée totale de la nitration.  
 E. Température d'arrivée des vapeurs d'acide.  
 F. Température moyenne initiale de la cellulose.  
 G. Taux d'azote N 0/0.  
 H. Solubilité 0/0 dans l'éther-alcool 2-1.  
 I. Viscosité des solutions acétoniques à 1 0/0, c.g.s., à 15°,  $\eta \times 10^3$ .  
 J. Stabilité, épreuve à 110°.

| A  | B  | C    | D     | E      | F      |   | G     | H   | I  | J       |         |
|----|----|------|-------|--------|--------|---|-------|-----|----|---------|---------|
|    |    |      |       |        |        |   |       |     |    | 1       | 2       |
| 1  | 50 | 4500 | 30 m. | 35°    | 38°, 5 | S | 13,30 | 65  | 15 |         |         |
|    |    |      |       |        |        | C | 10,60 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 6,35  |     |    |         |         |
| 2  | 50 | 4500 | 2 h.  | 34°, 5 | 38°, 5 | S | 13,44 | 6   | 19 | 8 h.    | 8 h. 10 |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,52 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 13,40 |     |    |         |         |
| 3  | 50 | 4500 | 35 m. | 36°    | 43°    | S | 13,20 | 26  | 13 |         |         |
|    |    |      |       |        |        | C | 12,00 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 6,29  |     |    |         |         |
| 4  | 50 | 4500 | 2 h.  | 35°    | 43°    | S | 13,25 | 46  | 14 |         |         |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,28 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 13,06 |     |    |         |         |
| 5  | 50 | 4500 | 2 h.  | 40°    | 48°, 5 | S | 12,14 | 100 | 11 | 9 h. 15 | 9 h. 30 |
|    |    |      |       |        |        | C | 12,31 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 11,57 |     |    |         |         |
| 6  | 50 | 3500 | 2 h.  | 37°, 5 | 44°    | S | 13,83 | 2   | 16 | 6 h. 40 | 6 h. 40 |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,89 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 13,15 |     |    |         |         |
| 7  | 50 | 3000 | 2 h.  | 40°    | 40°    | S | 13,69 | 5   | 15 | 6 h. 25 | 6 h. 15 |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,67 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 13,02 |     |    |         |         |
| 8  | 50 | 3000 | 2 h.  | 45°    | 44°, 5 | S | 13,73 | 5,5 | 12 | 6 h. 16 | 6 h. 10 |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,55 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 12,74 |     |    |         |         |
| 9  | 50 | 3000 | 2 h.  | 50°    | 49°    | S | 10,80 |     |    | 6 h.    | 6 h.    |
|    |    |      |       |        |        | C | 9,00  |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 7,12  |     |    |         |         |
| 10 | 50 | 5700 | 2 h.  | 40°    | 39°, 5 | S | 13,77 | 5   | 13 | 7 h. 45 | 8 h.    |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,78 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 13,72 |     |    |         |         |
| 11 | 70 | 3000 | 2 h.  | 45°    | 45°    | S | 13,64 | 11  | 13 | 4 h. 10 | 4 h.    |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,81 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 13,50 |     |    |         |         |
| 12 | 35 | 4500 | 40 m. | 36°    | 35°    | S | 13,36 | 40  | 15 | 7 h. 50 | 7 h. 20 |
|    |    |      |       |        |        | C | 12,20 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 7,60  |     |    |         |         |
| 13 | 35 | 4500 | 70 m. | 35°    | 35°    | S | 13,87 | 4   | 14 | 6 h. 50 | 6 h. 50 |
|    |    |      |       |        |        | C | 13,80 |     |    |         |         |
|    |    |      |       |        |        | I | 12,93 |     |    |         |         |

suite de la décomposition des produits obtenus (essai n° 5) lorsque la cellulose a été traitée à une température trop élevée.

(b) Les viscosités des solutions acétoniques préparées à partir de nitrocelluloses ne se dissolvant pas tout à fait dans l'acétone ont été placés entre parenthèses, ainsi que les solubilités correspondantes dans l'éther-alcool 2-1. Les résultats obtenus avec les nitrocelluloses moins solubles dans l'acétone ne sont pas portés sur le tableau.

Des constatations analogues peuvent être faites en ce qui concerne les solubilités des différentes parties (S), (C) et (I) dans l'éther-alcool 2-1, ainsi que pour les viscosités des solutions acétoniques correspondantes. Un temps de nitration suffisant homogénéise ces qualités du haut en bas de la capacité de nitration.

*La température.* — Deux séries d'essais en fonction de la température ont été effectués : Ce sont d'une part les essais 2, 4 et 5 et de l'autre les essais 7, 8 et 9, pour ces derniers la température des vapeurs est égale à la température initiale de la cellulose.

Les taux d'azote obtenus pour les différentes parties (S), (C) et (I) de la nitrocellulose, dans les essais 7, 8 et 9 sont représentés figure 1 en fonction de la température de nitration.

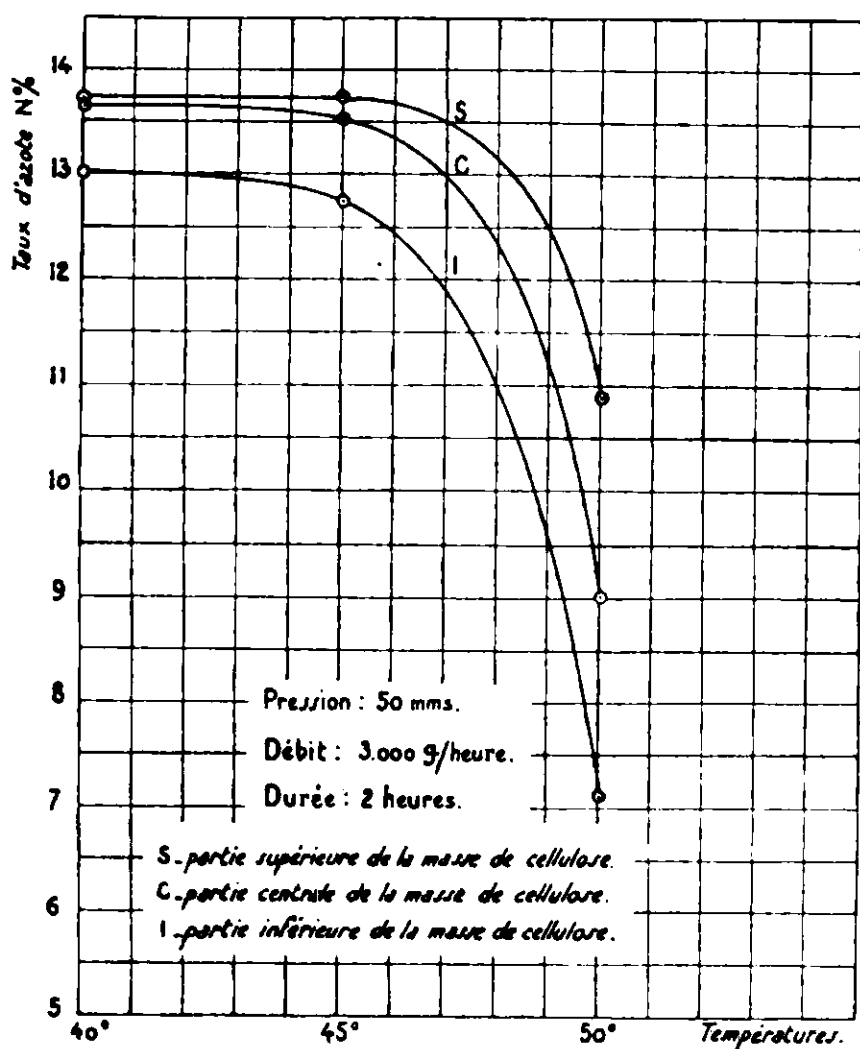


Fig. 1

Variation du taux d'azote des nitrocelluloses en fonction de la température de nitration.

Les essais effectués aux températures les plus élevées donnent des taux d'azote plus bas. Les nitrocelluloses obtenues essai 9 (50° sous 50 mm. de pression) brunissent fortement à la stabilisation (surtout pour la partie supérieure), de plus elles sont extrêmement friables et peu solubles dans l'acétone ou le mélange éther-alcool 2-1. Tout indique qu'elles ont subies une dissociation ou une dégrada-

tation ou les 2 actions simultanément ainsi que le montre leur diagramme de diffraction aux rayons X [apparition des bandes caractéristiques de la cellulose (2 et 3)] ou leur peu de stabilité à 110°.

Les produits nitrés à des températures suffisamment basses pour provoquer une condensation des vapeurs d'eau ou d'acide nitrique présentent des parties dures et glacées, provenant de la gélatinisation des nitrocelluloses formées (essai 1 et 2). Les taux d'azote des produits ainsi obtenus sont toutes choses égales par ailleurs, un peu moins élevés qu'en l'absence de toute condensation.

Les températures optima pour l'obtention de nitrocelluloses à taux d'azote élevé ainsi que les températures de début de décomposition sont les suivantes pour les pressions de 35 mm., 50 mm., et 70 mm. :

TABLEAU II.

| Pression                                                                       | 35 mm.    | 50 mm.    | 70 mm.    |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Point d'ébullition de l'eau.....                                               | 31°,7     | 38°,1     | 44°,5     |
| Point d'ébullition de l'acide nitrique pur.<br>[d'après Pascal et Garnier (4)] | 25°       | 29°       | 33°       |
| Température optimum de nitration.....                                          | 40°       | 43°       | 40°       |
| Taux d'azote maximum obtenu....                                                | 13,87 0/0 | 13,89 0/0 | 13,81 0/0 |
| Température de début de décomposition.                                         |           | 48°       | 50°       |

La masse de nitrocellulose obtenue est du haut en bas de la capacité de nitration d'autant plus homogène en ses propriétés que la température est plus basse.

Outre la température initiale de la capacité de nitration, il convient de régler au mieux la température des vapeurs d'acide nitrique à leur arrivée sur la cellulose. Les résultats les plus satisfaisants, en particulier en ce qui concerne l'homogénéité du produit, ont été obtenus en envoyant des vapeurs à la même température que celle de la cellulose (essai 7 à 13).

*La pression.* — La pression détermine les limites inférieure et supérieure de la température de nitration (point d'ébullition de l'eau et température de décomposition de la nitrocellulose).

Pour les différentes pressions envisagées dans ces essais effectués avec de l'acide nitrique de concentration très voisine de 100 0/0, il ne semble pas que la pression influe d'une manière sensible sur les taux d'azote limites obtenus après un temps suffisant de nitration, non plus que sur les autres qualités des nitrocelluloses.

*Le débit d'acide nitrique, la quantité de cellulose traitée, la répartition de la cellulose dans la capacité de nitration,* n'influent pas sensiblement sur les taux d'azote et les qualités des nitrocelluloses obtenues après un temps suffisant de nitration. Toutefois un débit rapide, de faibles quantités de cellulose et une répartition égale (cardage) de la cellulose dans la capacité de nitration favorisent l'obtention de produits homogènes.

F. Trombe et ses collaborateurs (5 et 6) ont montré comment le taux d'azote des nitrocelluloses diminue lorsque la dilution des vapeurs d'acide nitrique augmente. Ce phénomène apparaît également dans les essais examinés ici, la cellulose placée dans la partie inférieure de la capacité de nitration recevant pour commencer des



vapeurs diluées par l'eau formée dans la nitration des parties supérieures. *La nature de la cellulose* utilisée ne semble pas d'après F. Trombe provoquer de différences très importantes quand aux propriétés des nitrocelluloses obtenues.

*La forme de la capacité de nitration.* — La forme de la capacité de nitration utilisée (cylindre de 27 cm. de haut et 10 cm. de diamètre) a permis d'étudier la nitration en phase vapeur de couches épaisses de cellulose, mais est défavorable à l'obtention de produits homogènes. Le meilleur procédé consisterait à faire subir aux différentes parties de la masse de cellulose un traitement aussi semblable que possible, on peut en particulier parvenir à ce résultat en utilisant une capacité de nitration permettant de traiter la cellulose répartie en couches relativement minces sur de grandes surfaces.

*Comparaison des cotons nitrés par les vapeurs d'acide nitrique et par les mélanges sulfonitriques.*

G. Champetier et l'auteur (2 et 3) ont examiné dans une publication antérieure les diagrammes de diffraction de rayons X de nitrocotons à différents taux d'azote obtenus à l'aide des vapeurs sèches d'acide nitrique à 100 0/0. Les nitrocotons dont le taux d'azote est inférieur à 13 0/0 apparaissent comme des mélanges de cellulose inaltérée et de nitrocellulose à fort taux d'azote voisin de celui de la trinitrocellulose, alors qu'avec les mélanges sulfonitriques les produits à divers taux d'azote sont homogènes.

La présence de cellulose non nitrée ou peu nitrée dans une nitrocellulose de taux d'azote 11, 5-13 0/0 y est confirmée également par une solubilité incomplète dans l'acétone ou la lessive de potasse de l'échantillon considéré, ainsi que par une solubilité insuffisante dans l'éther-alcool 2-1. Cette hétérogénéité se rencontre surtout dans les parties inférieures de la capacité de nitration, ces dernières ne subissant en général qu'un temps de nitration insuffisant par les vapeurs riches en acide nitrique. C'est en particulier ce qui se produit pour les portions inférieures des nitrocelluloses obtenues aux essais 4, 5, 6, 7 et 8. Il en est de même pour la partie centrale de l'essai 12.

Les nitrocelluloses à fort taux d'azote apparaissent comme homogènes ainsi que le montrent, en dehors de leur spectre de diffraction de rayons X, leur bonne solubilité dans l'acétone ou la lessive de potasse. En outre un certain nombre de nitrocelluloses moins nitrées (12 à 13 0/0 d'azote) sont également solubles dans l'acétone ou la lessive de potasse et ne paraissent pas contenir d'éléments peu nitrés. Ces derniers nitrocotons sont également très solubles (90-100 0/0) dans l'éther-alcool 2-1.

A taux d'azote égal la solubilité dans l'éther-alcool 2-1 est un peu plus grande pour les nitrocelluloses à fort taux d'azote préparées par la présente méthode que pour celles obtenues par trempage dans les bains sulfonitriques, ainsi que le mettent en évidence les résultats portés sur le tableau 3. Les solubilités dans l'éther-alcool 2-1 des nitrocelluloses de taux inférieurs à 13 0/0, dont l'hétérogénéité

est décelée par ailleurs (solubilité incomplète dans l'acétone ou la lessive de potasse) ne figurent pas dans ce tableau.

TABLEAU III.

| Taux d'azote<br>N 0/0 | Solubilités dans l'éther-alcool 2-1 |                             |
|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
|                       | Nitration sulfonitrique             | Nitration vapeurs nitriques |
| > 13,4                |                                     | < 15 0/0                    |
| 13 à 13,4             | < 15 0/0                            | 15 à 70 0/0                 |
| 12,75 à 13            | < 30 0/0 (c)                        | 90 à 100 0/0                |
| 12,5 à 12,75          | 50 0/0 à 100 0/0 (o)                |                             |
| 12 à 12,5             | 95 0/0 à 100 0/0 (c)                |                             |

Les viscosités des solutions acétoniques sont au moins égales à celles obtenues avec les nitrocelluloses préparées par trempage.

Les différences de solubilités dans l'éther-alcool 2-1 sont peut-être en relation avec l'écartement plus considérable des chaînes cellulosiques précédemment mis en évidence à l'aide des rayons X dans le cas de nitrations par les mélanges sulfonitriques par G. Champetier et l'auteur (2 et 3). Le plus fort écartement des chaînes cellulosiques avait été attribué à l'action gonflante intramicellaire du milieu liquide ou à la formation de composés intermédiaires ou accessoires.

La nitration de la cellulose par les vapeurs d'acide nitrique (réaction ne faisant intervenir aucun solvant ou composé intermédiaire ou accessoire) donne donc des produits dont les propriétés paraissent différer sensiblement de celles des nitrocelluloses préparées par trempage dans les bains sulfonitriques. Les différences observées sont les suivantes :

1° Manque d'homogénéité des celluloses moyennement nitrées obtenues par les vapeurs d'acide nitrique 100 0/0. Cependant en utilisant des vapeurs d'acide nitrique diluées par la vapeur d'eau il est possible d'obtenir des nitrocelluloses homogènes et de taux d'azote moyen ; mais dans chaque cas les nitrocelluloses ne sont bien homogènes que si un temps de nitration suffisant a permis d'atteindre un taux d'azote voisin du taux d'azote maximum qu'il est possible d'obtenir dans les conditions opératoires (ce taux d'azote est d'autant plus élevé que les vapeurs d'acide nitrique sont plus concentrées).

2° La solubilité dans l'éther-alcool 2-1 des nitrocelluloses fortement nitrées préparées en phase vapeur est un peu plus forte à taux d'azote égal que celle des celluloses nitrées par trempage dans les bains sulfonitriques.

3° Les celluloses nitrées par les vapeurs d'acide nitrique sont plus stables que les nitrocelluloses préparées dans les bains sulfonitriques : Les temps de lavages par l'eau bouillante nécessaires à l'obtention d'une bonne stabilité sont beaucoup plus courts.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 381.
- (2) G. CHAMPETIER et M. FOEX, *C. R.*, 1940, 211, 468.
- (c) D'après ULMANN (7).

- (3) G. CRAUPETIER et M. FOEX, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 115.  
(4) P. PASCAL et GARNIER, *Ann. Chim. Phys.*, 1921, 15, 353.  
(5) A. BOUCHONNET, F. TROMBE et G. PETITPAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, 4, 560.  
(6) A. BOUCHONNET, P. TROMBE et G. PETITPAS, *Mémorial des Poudres*, 1938, 28, 308.  
(7) ULLMANN, *Enzyk.*, 1917, 5, 96.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Institut de Chimie, Paris).

**N° 30. — Recherches sur le diosephosphate. III. Applications analytiques de l'hydrolyse acide du diosephosphate à la minéralisation par voie humide du phosphore des glycéro-phosphates et à la recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates ; par MM. Paul FLEURY et Jean COURTOIS.**

(9.11.1940.)

Nous avons indiqué dans le mémoire précédent que le diosephosphate qui se forme par oxydation périodique de l' $\alpha$ -glycérophosphate est rapidement hydrolysé par les acides minéraux. Il nous a paru intéressant d'utiliser cette propriété pour doser le phosphore des glycérophosphates qui sont très difficilement hydrolysables par les acides minéraux.

Le  $\beta$ -glycérophosphate étant transposé en  $\alpha$  par chauffage en milieu acide il est possible de libérer l'acide phosphorique des glycérophosphates par chauffage avec une solution sulfurique d'acide périodique.

L'action de ce réactif sur les inositophosphates n'amène pas la formation de fonctions aldéhydiques tandis que l'action sur les glycérophosphates en libère, il est ainsi possible de rechercher les glycérophosphates dans les inositophosphates.

*Introduction.*

Dans le mémoire précédent (4) nous avons pu observer que l'acide sulfurique hydrolysait rapidement le diosephosphate. Nous avons cherché à utiliser cette propriété pour doser l'acide phosphorique des glycérophosphates. Les résultats obtenus au cours de nos expériences nous ont permis de proposer une technique de recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates.

**I. — Minéralisation par voie humide du phosphore des glycérophosphates.**

Le dosage du phosphore des glycérophosphates n'est possible qu'en détruisant la matière organique par les méthodes classiques : calcination directe ou en présence d'oxydants ; la grande stabilité des glycérophosphates vis-à-vis des acides et alcalis dilués ne permet pas d'utiliser ces réactifs pour en libérer l'acide phosphorique. Nous avons cherché à mettre au point une technique simple

et rapide de minéralisation par voie humide en passant par l'intermédiaire du diosephosphate.

L'acide  $\beta$ -glycérophosphorique n'étant pas oxydé à froid par l'acide periodique P. Fleury et R. Paris (7), nous avons recherché s'il était possible de l'oxyder à chaud : M<sup>re</sup> Bailly (2) a montré en effet que par chauffage avec les acides forts le  $\beta$ -glycérophosphate se transposait en  $\alpha$ , corps qui est oxydable par l'acide periodique.

Nous avons pu vérifier qu'effectivement l'acide  $\beta$ -glycérophosphorique réduisait à chaud l'acide periodique.

2 cm<sup>3</sup> de  $\beta$ -glycérophosphate M/10 sont additionnés de 15 cm<sup>3</sup> d'acide periodique N/10 et 10 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2 N.

Le flacon est porté un temps variable sur un bain-marie bouillant et l'acide periodique en excès titré par la technique iodométrique indirecte à l'anhydride arsénieux décrite par l'un de nous, P. Fleury et J. Lange (5).

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

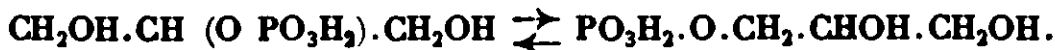
TABLEAU I.

| Durée de la réaction<br>(en minutes) | Acide periodique M/20 consommé |                          |
|--------------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
|                                      | Témoin                         | $\beta$ glycérophosphate |
| 30                                   | 0,22                           | 6,15                     |
| 60                                   | 0,3                            | 7,6                      |
| 90                                   | 0,4                            | 8,4                      |
| 120                                  | 0,4                            | 8,7                      |

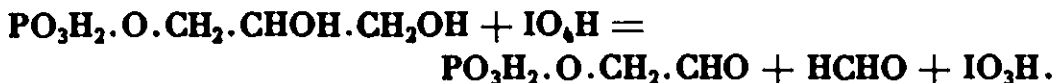
Comme nous l'avions prévu le  $\beta$ -glycérophosphate réduit à chaud l'acide periodique. Une molécule de  $\beta$ -glycérophosphate consommant 2 atomes d'oxygène.

Comment s'effectue cette réduction ? Il est vraisemblable que l'on a successivement les quatre réactions suivantes :

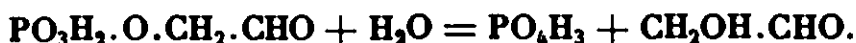
1° Le  $\beta$ -glycérophosphate est transposé en  $\alpha$ -glycérophosphate sous l'influence de l'acide dilué à chaud.



2° L'acide  $\alpha$ -glycérophosphorique est oxydé par l'acide periodique en diosephosphate et aldéhyde formique.



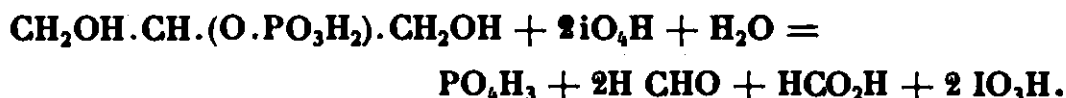
3° Le diosephosphate est hydrolysé par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> dilué comme nous l'avons vu dans le mémoire précédent.



4° L'aldéhyde glycolique libéré est oxydé par l'acide periodique en aldéhyde formique et acide formique.



L'ensemble de ces quatre réactions peut se représenter par la formule globale :



Deux de ces réactions sont presque instantanées, ce sont les oxydations periodiques de l' $\alpha$ -glycérophosphate et de l'aldéhyde glycolique P. Fleury et J. Lange (5), P. Flenry et R. Paris (7).

Afin de vérifier l'exactitude du schéma des oxydations et hydrolyses et la vitesse de ces réactions nous avons suivi par diverses techniques analytiques l'action de l'acide periodique en milieu sulfurique et à chaud sur le  $\beta$ -glycérophosphate.

Dans une ampoule de 60 cm<sup>3</sup>, nous avons mélangé 7 cm<sup>3</sup> de  $\beta$ -glycérophosphate M/10 — 35 cm<sup>3</sup> d'acide periodique N/10 (M/20) — 5 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 20 0/0 en volume. Après fermeture de l'ampoule cette dernière est portée un temps déterminé au bain-marie bouillant ; elle est refroidie puis son contenu recueilli et amené à 100 cm<sup>3</sup> est utilisé pour doser :

- a) L'acide periodique en excès.
- b) L'action mercuro-réductrice vis-à-vis du réactif de Nessler.
- c) L'aldéhyde formique dosé gravimétriquement par pesée de sa combinaison avec le dimédon. Ces trois dosages sont effectués à l'aide des techniques mise au point par l'un de nous et J. Lange (5).
- d) L'acide phosphorique libéré après isolement sous forme de sel ammoniaco-magnésien, le précipité redissous dans NO<sub>3</sub>H, est dosé par la technique de Copau (x3).

Les résultats de ces dosages rapportés à la totalité de la prise d'essai sont réunis dans le tableau II.

TABLEAU II.

| Température<br>de la réaction | Durée<br>de la réaction<br>(en minutes) | Cm <sup>3</sup> d'acide<br>periodique<br>M/20 réduits | Cm <sup>3</sup><br>d'aldéhydes<br>M/20 libérés | Cm <sup>3</sup><br>de formol<br>M/20 libérés | Cm <sup>3</sup> de<br>PO <sub>4</sub> H <sub>3</sub><br>M/20 libérés |
|-------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| 100°                          | 10                                      | 15                                                    | 22,5                                           | 12,8                                         | 3,24                                                                 |
| 100°                          | 15                                      | 18,5                                                  | 25                                             |                                              | 5,2                                                                  |
| 100°                          | 22                                      | 19,8                                                  | 26,5                                           | 17,5                                         | 0                                                                    |
| 100°                          | 30                                      | 23,8                                                  | 27                                             | 24,2                                         | 8,9                                                                  |
| 100°                          | 60                                      | 27,4                                                  | 28,5                                           | 25                                           | 12,9                                                                 |
| 95°                           | 50                                      | 22,5                                                  | 26,2                                           | 23,2                                         | 7,4                                                                  |

Ces divers essais nous montrent qu'il apparaît très rapidement un pouvoir mercuro-réducteur, la transposition du  $\beta$ -glycérophosphate en  $\alpha$  est donc rapide ; cette réaction réversible est accélérée par le fait que l'oxydation immédiate de l' $\alpha$ -glycérophosphate qui consomme 14 cm<sup>3</sup> d'acide periodique en déplace continuellement l'équilibre. 7 cm<sup>3</sup> de  $\beta$ -glycérophosphate M/10 doivent donner naissance à 28 cm<sup>3</sup> d'aldéhydes M/20 et ce chiffre n'est atteint qu'après 1 heure à 100°

Au début de la réaction, le pouvoir mercuro-réducteur est attri-

bnable au mélange aldéhyde formique-diosephosphate résultant de la réaction 2.

La réaction 3 (hydrolyse du diosephosphate) s'effectue lentement comme le montre la lente libération de  $\text{PO}_4\text{H}_3$ , qui après 1 heure n'est pas totale : 12,9 cm<sup>3</sup> de solution M/20 (théorie 14); la libération de la seconde molécule d'aldéhyde formique (entre 14 et 28 cm<sup>3</sup> s'effectue sensiblement au même rythme que la libération de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  et la réduction de la seconde molécule d'acide periodique (entre 14 et 28 cm<sup>3</sup>).

Nous pouvons donc en déduire que très rapidement une molécule d'acide periodique est presque entièrement réduite avec libération des quantités correspondantes d'aldéhyde formique et diosephosphate. Dans un second stade plus lent le diosephosphate est hydrolysé avec formation d'acide phosphorique et d'aldéhyde glycolique aux dépens de laquelle se produit l'aldéhyde formique sous l'influence de l'acide periodique.

C'est en définitive la vitesse de réaction 3 qui règle celle de l'ensemble des réactions.

Des essais similaires avec l' $\alpha$ -glycérophosphate ont confirmé ces conclusions. Nous avons utilisé les mêmes doses de réactifs et le même protocole opératoire mais nous avons effectué ces essais à + 85° en utilisant 2,5 ou 5 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 20 0/0 en volume.

Nous avons retranché des chiffres obtenus ceux fournis par le témoin au début de la réaction ceci après contact des réactifs pendant 10 minutes à 20°. Cette déduction faite, 7 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate M/10 avaient réduit 14 cm<sup>3</sup> d'acide periodique N/10 et il s'était formé 14 cm<sup>3</sup> d'aldéhyde formique M/20.

Nos résultats sont groupés dans le tableau III.

Il existe un parallélisme entre la libération de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  et celle du corps réduisant l'acide periodique en donnant de l'aldéhyde formique.

La consommation d'acide periodique est légèrement supérieure à la quantité théorique basée sur la libération de  $\text{PO}_4\text{H}_3$ ; il est probable que l'acide periodique oxyde à chaud une faible proportion du formol ou de l'acide formique car la quantité de formol libérée est un peu plus faible que la théorie.

Ces expériences montrent donc que l'oxydation sulfo-periodique des  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates se réalise selon le schéma proposé plus haut, nous avons cherché à préciser les conditions opératoires nécessaires pour libérer rapidement et totalement  $\text{PO}_4\text{H}_3$ .

TABEAU III.

| Cm <sup>3</sup> de $\text{SO}_4\text{H}_2$<br>à 20 0/0<br>en volume<br>utilisés | Durée<br>de la réaction<br>(en minutes) | Cm <sup>3</sup> d'acide<br>periodique M/20<br>réduits au cours<br>de la réaction | Cm <sup>3</sup> de formol<br>M/20 libérés<br>au cours<br>de la réaction | Cm <sup>3</sup> de $\text{PO}_4\text{H}_3$<br>M/20 libérés |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 5                                                                               | 45                                      | 6,75                                                                             | 5,25                                                                    | 6,0                                                        |
| 5                                                                               | 50                                      | 7,45                                                                             |                                                                         | 6,34                                                       |
| 5                                                                               | 60                                      | 11,65                                                                            |                                                                         | 9,9                                                        |
| 5                                                                               | 75                                      | 12,5                                                                             | 9,0                                                                     | 11                                                         |
| 5                                                                               | 90                                      | 15,15                                                                            | 13,65                                                                   | 13,2                                                       |
| 2,5                                                                             | 30                                      | 1,65                                                                             |                                                                         | 2,32                                                       |
| 2,5                                                                             | 60                                      | 2,40                                                                             |                                                                         | 2,6                                                        |

*Influence de divers facteurs sur la libération de l'acide phosphorique.*

Des essais préliminaires nous ont montré que la température accélérât considérablement la libération de  $\text{PO}_4\text{H}_3$  par les acides sulfurique et periodique. Cependant à  $37^\circ$  cette réaction a encore lieu mais elle est très lente et n'est totale qu'après 20 jours.

A  $100^\circ$  la libération du phosphore de  $2\text{ cm}^3$  de  $\beta$ -glycérophosphate M/10 par  $15\text{ cm}^3$  d'acide periodique N/10 et  $10\text{ cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2 N est de 80 0/0 en une heure, 90 0/0 en 2 heures et 99 0/0 en 3 heures. Avec  $20\text{ cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2 N elle atteint 95 0/0 en 1 heure et 99,5 0/0 en 1 h.  $1/2$ , une augmentation de la dose d'acide accélère donc la réaction.

Après divers autres essais nous avons finalement adopté la technique suivante :

*Technique.* — Dans un Erlenmeyer de  $100\text{ cm}^3$  l'on mesure 1 à  $3\text{ cm}^3$  d'acide periodique N/10 et  $20\text{ cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2 N. Le flacon muni ou non d'un réfrigérant est plongé pendant trois heures dans un bain-marie bouillant.

L'acide phosphorique est dosé après refroidissement.

1° Dans les solutions pures de glycérophosphates par la semi-microméthode de Neumann, Machebœuf (8) modifiée par l'un de nous ou par celle de Copaux (3) en comparant dans ce cas à une solution titrée de  $\text{PO}_4\text{KH}_2$  dans un milieu d'acidité identique à celle de la solution à titrer;

2° Dans les solutions renfermant d'autres corps que les glycérophosphates qui peuvent entraver la formation du complexe aquéo-éthéro-phosphododécimolybdique de Copaux, il faut isoler l'acide phosphorique sous forme de sel ammoniac-magnésien insoluble.

L'excès d'acide periodique qui donnerait un sel magnésien insoluble est détruit par quelques gouttes de glycérol ; après quelques minutes on ajoute de la mixture magnésienne et de l'ammoniaque pour alcaliniser à la phtaléine. Le précipité est recueilli après 24 h. redissous dans l'acide nitrique et dosé par les techniques de Neumann ou Copaux.

*Vérification.* — Pour éliminer la question de la pureté complète des glycérophosphates utilisés pour la vérification de notre méthode nous avons comparé les résultats obtenus avec des solutions décimoléculaires préparées au moyens d'échantillons de glycérophosphates de sodium  $\alpha$  et  $\beta$  soigneusement purifiés.

Sur ces solutions où le phosphore avait été minéralisé, soit par la technique que nous proposons, soit après destruction sulfonitrique, soit après incinération nitrico-magnésienne, nous avons dosé cet élément par la même méthode (méthode de Neumann-Machebœuf) (8). Les résultats obtenus sont pratiquement indépendants de la technique de minéralisation.

Voici ceux qui nous ont été donnés à partir d'une solution M/10 de  $\beta$ -glycérophosphate disodique à  $5\text{ H}_2\text{O}$  dont la pureté a été vérifiée par pesée du résidu obtenu : 1° après déshydratation totale ; 2° après incinération.

Nous avons opéré avec 5 cm<sup>3</sup> de solution dans chaque cas. Après minéralisation le liquide est amené à 50 cm<sup>3</sup> et on y dose dans chaque cas en double, le phosphore par la méthode de Neumann. Les résultats sont exprimés en cm<sup>3</sup> de solution N/25 de soude utilisée pour titrer le précipité de phosphomolybdate.

TABLEAU IV.

|            |    | Incinération<br>NO <sub>2</sub> -MgO | Destruction<br>SO <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub> | Méthode sulfo<br>périodique | Théorie d'après la pesée<br>du glycéro-phosphate |
|------------|----|--------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------------------|
| Sonde N/25 | I  | 21.00                                | 21.05                                           | 20.90                       |                                                  |
|            | II | 20.95                                | 21.00                                           | 21.00                       |                                                  |
| Moyenne    |    | 20.07                                | 21.03                                           | 20.95                       | 21.3                                             |

## II. — Recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates.

P. Fleury et M<sup>lle</sup> Joly (6) ont montré que l'acide periodique oxydait lentement l'inositol en rompant ses liaisons carbonées pour donner six molécules d'acide formique, au cours de cette réaction il n'apparaît pas de substances réduisant à froid le réactif de Nessler.

Théoriquement l'action de l'acide periodique en milieu sulfurique et à chaud sur l'inositophosphate ne doit pas libérer de corps mercuro-réducteurs, nous avons pu le vérifier expérimentalement. Il est ainsi possible de rechercher les glycérophosphates associés à l'inositophosphate puisque comme nous l'avons observé dans la première partie de ce mémoire, à chaud, le mélange sulfo-periodique oxyde les  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates en aldéhydes mercuro-réducteurs à froid. Il aurait semblé plus logique de se baser sur la minéralisation rapide du phosphore des glycérophosphates pour rechercher ces derniers dans l'inositophosphate très lentement hydrolysable par les acides dilués. Il a été impossible d'opérer ainsi car les inositophosphates commerciaux renferment de petites doses de manganèse : le manganèse est oxydé en permanganate par l'acide periodique, cette réaction classique a d'ailleurs été appliquée au microdosage colorimétrique du manganèse. Le permanganate formé réagit en milieu sulfurique et à chaud sur l'inositophosphate et la libération d'acide phosphorique est notable car le permanganate réduit est régénéré continuellement par oxydation periodique ; la concentration de ce dernier diminuant régulièrement au fur et à mesure de la libération du phosphore de l'inositophosphate. Les traces de manganèse entravent d'ailleurs la recherche des glycérophosphates comme nous le préciserons par la suite.

Dans des essais préliminaires nous avons opéré de la façon suivante : 0,20 g d'inositophosphate sont dissous dans 2 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 20 0/0 en volume et 4 cm<sup>3</sup> de solution N/10 d'acide periodique. Le tube à essais renfermant ce mélange, est plongé 5 minutes dans un bain-marie bouillant puis refroidi rapidement ; on alcalinise par 3 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 30 0/0 et ajoute 1 cm<sup>3</sup> de réactif



de Nessler. Avec certains inositolphosphates commerciaux renfermant des quantités appréciables d'ammoniaque, un précipité rouge marron apparaît, en ajoutant 3 cm<sup>3</sup> d'iodure de potassium à 20 0/0. ce précipité est redissous et une nette mercuro-réduction se manifeste lorsque l'inositolphosphate renferme du glycérophosphate ; en l'absence de ce dernier la réaction est absolument négative.

En cherchant à préciser la sensibilité de cette technique nous avons vu que la concentration minima en  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphate nécessaire pour avoir une réaction positive augmentait régulièrement avec l'intensité de la teinte violette développée par l'oxydation permanganique.

Nous avons ainsi été amenés à vérifier que les sels de manganèse oxydaient rapidement les aldéhydes libérés et entravaient la recherche qualitative des glycérophosphates.

Avec le protocole opératoire précédent et en substituant à l'inositolphosphate 1 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate M/50, la réaction très nette en l'absence de manganèse le demeure en présence de 50  $\gamma$  de Mn si le tube à essais n'est maintenu que 2 ou 3 minutes au bain-marie bouillant, après 4 à 5 minutes elle devient de moins en moins nette et disparaît ensuite tandis qu'avec 25  $\gamma$  de Mn elle demeure positive, par contre elle est toujours négative avec 100 et 200  $\gamma$  de Mn.

De même avec 0,10 g. d'un inositolphosphate commercial et 1 cm<sup>3</sup> d' $\alpha$ -glycérophosphate M/100 la réaction positive après une minute de chauffage à 100°, est négative après dix minutes. Il est donc inutile de prolonger la durée de chauffage pour accentuer la transposition du  $\beta$ -glycérophosphate puisque les aldéhydes sont oxydés au fur et à mesure de leur formation.

Nous avons cherché à séparer le glycérophosphate des sels de manganèse de l'inositolphosphate ; avec les glycérophosphates de sodium et calcium qui sont les sels commerciaux l'extraction aqueuse permet d'atteindre ce but.

0,20 g d'inositolphosphate sont agités vigoureusement avec 5 cm<sup>3</sup> d'eau, après cinq minutes de repos on filtre sur papier ; à ce sujet nous avons observé qu'en présence de glycérophosphate l'émulsion colloïdale de l'inositolphosphate dans l'eau était floculée et la filtration beaucoup plus facile, Au filtrat acidifié par 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré on ajoute l'acide periodique et recherche la mercuro-réduction comme précédemment, le manganèse est resté lié à la fraction insoluble car il ne se développe aucune teinte rose par oxydation periodique. D'autre part, la coloration puis le précipité noir avec le réactif de Nessler s'observent avec plus de netteté qu'en présence de l'inositolphosphate calcico-magnésien reprécipité par la soude.

Nous avons effectué une série d'essais avec divers inositolphosphates commerciaux : inositolphosphate Rhône Poulenc — phytine Ciba-Phytophosphine Byla-Végéphos de la Pharmacie Centrale de France. Tous ces corps ne libèrent pas de substances mercuro-réductrices par oxydation periodique ; en leur ajoutant des doses variables de  $\beta$ -glycérophosphate de calcium on obtient une teinte gris noir avec 3 à 4 mg de glycérophosphate de calcium ; une teinte franchement noire et un précipité net au-dessus de 6 mg.

Nous proposons donc la technique suivante pour rechercher les glycérophosphates dans l'inositophosphate (I) :

Vingt centigrammes de ce corps introduits dans un tube à essais sont dissous dans 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique à 20 0/0 en volume et 4 cm<sup>3</sup> d'acide periodique N/10, le tube à essais est plongé cinq minutes dans un bain-marie bouillant, refroidi rapidement sous un courant d'eau froide, on alcalinise le contenu par 3 cm<sup>3</sup> de lessive de soude à 30 0/0 et ajoute aussitôt 1 cm<sup>3</sup> de réactif de Nessler concentré formule P. Fleury et J. Lange (5); si l'on observe un précipité rougeâtre (présence de sels ammoniacaux dans l'inositophosphate) ajouter 3 cm<sup>3</sup> d'iodure de potassium à 20 0/0. S'il y a des glycérophosphates dans le sel analysé une teinte grisâtre ou noir franc apparaît immédiatement.

Si la réaction est négative et l'inositophosphate riche en manganèse (la teinte du permanganate formé se rapprochant de celle d'une solution N/100 de ce corps) il peut n'y avoir que des traces de glycérophosphates ; dans ce cas agiter 0,20 g d'inositophosphate avec 5 cm<sup>3</sup> d'eau distillée, laisser reposer 5 minutes, filtrer sur papier, acidifier le filtrat par 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, ajouter la solution periodique et terminer la recherche comme précédemment, la réaction est positive si l'inositophosphate renferme plus de 0,75 0/0 de glycérophosphate de calcium.

### *Conclusions.*

Nous proposons une technique de dosage du phosphore des glycérophosphates basée sur le principe suivant : par chauffage à 100° avec de l'acide periodique en milieu sulfurique, le  $\beta$ -glycérophosphate est transposé en  $\alpha$  selon la réaction de M<sup>lle</sup> Bailly, l' $\alpha$ -glycérophosphate est oxydé par l'acide periodique en diosephosphate hydrolysé par l'acide sulfurique dilué, à ces réactions s'ajoute l'oxydation periodique de l'aldéhyde glycolique libéré par hydrolyse du diosephosphate. Nous avons pu vérifier analytiquement cette suite de réactions et préciser les conditions permettant de réaliser la minéralisation totale par voie humide du phosphore des glycérophosphates.

L'oxydation sulfo-periodique des  $\alpha$  et  $\beta$ -glycérophosphates donne naissance à des aldéhydes mercuro-réducteurs ; l'action du réactif sulfo-periodique sur les inositophosphates ne provoque pas l'apparition de substance mercuro-réductrices. Nous avons basé sur ces faits une technique de recherche des glycérophosphates dans les inositophosphates.

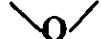
(1) La réaction que nous proposons n'est qu'un critérium de pureté des inositophosphates, elle n'est évidemment pas spécifique des glycérophosphates car les polyols acyclique, les sucres, certains acides organiques ajoutés frauduleusement à l'inositophosphate fournissent également des aldéhydes par oxydation periodique. Une réaction positive indiquant la présence d'impuretés ou de falsifications, il faudrait procéder à l'essai des inositophosphates selon les techniques proposées par STAINIER, PENAU et PIERRET (8) et doser l'inositol libéré par hydrolyse acide selon la méthode de M<sup>lle</sup> BAILLY (4).

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) M<sup>re</sup> M. C. BAILLY, *J. Pharm. Chim.*, 1938, 28, 199.
- (2) M<sup>re</sup> M. C. BAILLY, *C. R.*, 1938, 206, 1902.
- (3) H. COPAUX, *C. R.*, 1921, 173, 656,
- (4) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 75.
- (5) P. FLEURY et J. LANOE *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 107, 196, 313 et 409.
- (6) P. FLEURY et M<sup>re</sup> M. JOLY *J. Pharm. Chim.*, 1937, 26, 341.
- (7) P. FLEURY et R. PARIS, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470.
- (8) M. MACHECEUF *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1926, 8, 464.
- (9) C. STAINIER, H. PENAU et H. PIERRET, *J. Pharm. Chim.*, 1936, 23, 641.

Travail des Laboratoires de Chimie biologique (Professeur H. Hérissé) et Hydrologie (P. Fleury, Chargé de Cours) de la Faculté de Pharmacie de Paris.

**N° 31. — Etude de l'isomérisation du phénylglycide**  
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH—CH.CH}_2\text{OH}$  (phényl-3-époxy-2.3-propanol-1) (1)



par M<sup>re</sup> M. DARMON et M. Paul WEILL.

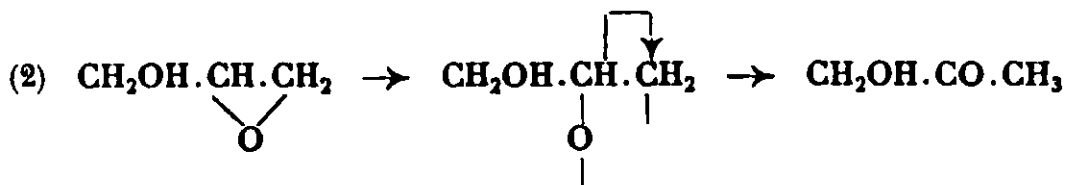
(30.5.1940.)

Le phénylglycide a été préparé par action de l'acide perbenzoïque sur l'alcool cinnamique ; les auteurs ont étudié son comportement sous l'action de la chaleur afin de déterminer le sens de la rupture éoxydique et, si possible, la nature du radical ou du groupe participant à la migration consécutive à cette rupture. On a mis en évidence la formation simultanée de phénacétylecarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{OH}$  et d'aldéhyde phénylacétique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CHO}$ . Le phénacétylecarbinol provient nécessairement d'une rupture du pont oxydique du côté du radical phényle, suivie du déplacement de l'atome d'hydrogène qui émigre de préférence au groupe fonctionnel. La présence d'aldéhyde phénylacétique résulte d'une pyrolyse du phénacétylecarbinol.

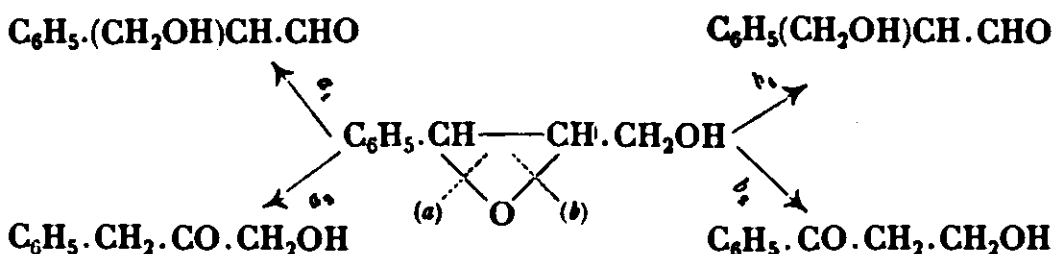
Dans l'isomérisation des époxydes, le sens de la rupture du pont oxydique et le réarrangement consécutif à cette rupture ont permis jusqu'ici l'étude comparative de nombreux radicaux au double point de vue de leur capacité affinitaire et de leurs aptitudes migratrices. Toutefois dans cette étude on s'est généralement borné jusqu'ici à comparer entre eux les divers radicaux simples, aliphatiques, aromatiques ou cyclaniques. Nous avons pensé qu'il y avait lieu de se préoccuper également des radicaux oxygénés et notamment de ceux qui constituent des groupements fonctionnels ; parmi ces derniers nous avons été amenés à étudier à ce point de vue le groupement alcool  $\text{CH}_2\text{OH}$  et ses dérivés  $\text{CH}_2\text{OR}$ .

Jusqu'ici l'isomérisation des époxydes contenant le groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$  n'a été examinée que dans le cas le plus simple, celui du glycide qui, pyrogéné en présence de cuivre se transforme en acétol et en ses produits de dégradation : aldéhyde formique et diacétyle.

Dans cette réaction la formation de l'acétol résulte nécessairement de la rupture époxydique du côté de l'atome de carbone primaire :



Nous avons étudié tout d'abord l'isomérisation du phénylglycide primaire  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ . Théoriquement suivant qu'elle a lieu en *a* ou en *b*, la rupture peut s'effectuer suivant les quatre schémas ci-après dont deux comportent une simple migration d'hydrogène (*a* 2 et *b* 2) tandis que dans les deux autres il y a migration soit du groupement  $\text{CH}_2\text{OH}$  (*a* 1) soit du phényle (*b* 1) :



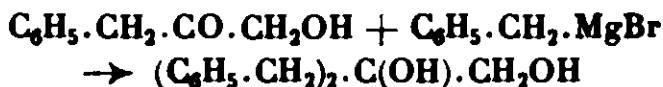
Au point de vue expérimental notre intention était d'isomériser le phénylglycide en recourant à la seule action de la chaleur ; mais ce composé s'est révélé trop stable pour opérer ainsi. Nous avons alors eu recours à un catalyseur non ionisable, la terre d'infusoires. Le chlorure de zinc anhydre et l'acide sulfurique ont également été essayés mais leur action isomérisante s'est accompagnée d'une résinification profonde et aucun produit n'a pu être isolé.

Au contraire avec la terre d'infusoires nous avons pu isoler le phénacétylcarbinol et les aldéhydes phénylacétique et formique. Le phénacétylcarbinol provient nécessairement d'une rupture époxydique du côté du radical phényle, suivie d'une migration de l'atome d'hydrogène (schéma *a* 2).

Nous n'avons pas cru pouvoir expliquer la formation d'aldéhyde phénylacétique autrement que par une pyrolyse du phénacétylcarbinol. On ne saurait en effet imaginer par quel mécanisme l'aldéhyde tropique ou l'oxypropionophénone éventuellement formée dans l'isomérisation pourraient se transformer en phénylacétaldéhyde. Il n'en est pas de même pour le phénacétylcarbinol dont nous avons vérifié expérimentalement la transformation facile en aldéhyde phénylacétique et aldéhyde formique, aussi bien par l'action de la chaleur que par celle d'oxydants tels que l'oxyde d'argent. Un tel comportement n'a rien de surprenant si on le rapproche de celui de son homologue inférieur, le benzoylcarbinol, dont on connaît la dégradation en aldéhydes benzoïque et formique (Hunaeus et Zincke) (3).

La caractérisation des produits de dégradation du phénacétyl-

carbinol aurait pu déjà sembler une preuve suffisante de la structure attribuée par nous au produit d'isomérisation du phénylglycide ; mais depuis les travaux de Faworski et de son école et ceux de divers autres auteurs, on connaît la facile isomérisation des alcools et des cétoles ; et d'autre part les constantes de notre produit nous ont paru voisines de celles de l'aldéhyde benzylglycolique  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CHO$  obtenu par Danilow et Vénus-Danilowa (4) à partir de l'aldéhyde bromé  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHO$ . L'identification directe du phénacétylcarbinol nous a donc semblé nécessaire ; pour cela nous en avons fait la synthèse en faisant agir le chlorure de magnésiumbenzyle sur le nitrile glycolique (5) ; la substance obtenue ainsi s'est bien montrée identique au produit d'isomérisation du phénylglycide. Une confirmation supplémentaire nous a été fournie en condensant le phénacétylcarbinol avec le chlorure de magnésiumbenzyle ce qui conduit au dibenzylglycol dissymétrique :



qui a été obtenu également par Tiffeneau, J. Lévy et Orékhoff (6) en condensant le chlorure de magnésiumbenzyle avec le glycolate d'éthyle. Ces deux substances se sont bien trouvées être identiques.

Ainsi la pyrogénéation du phénylglycide isomérisé celui-ci en phénacétylcarbinol  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2OH$  par rupture du pont époxydique du côté du radical phényle, ce qui implique que la capacité affinitaire du radical phényle est supérieure à celle du groupement fonctionnel alcool primaire.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

**1° Préparation du phénylglycide.** — Le phénylglycide a été préparé par oxydation perbenzoïque de l'alcool cinnamique. Nous ne reviendrons pas ici sur cette technique déjà maintes fois décrite (7, 8) (9). L'oxydation, en milieu chloroformique fournit le glycide avec un rendement de 65 0/0.

Le phénylglycide se présente sous la forme d'une masse cristalline blanche, légèrement grasse, à odeur cinnamique, fusible à 25°. Eb. : 125-127° sous 1-2 mm.

**Analyse.** — Subst., 0,1958 ;  $CO_2$ , 0,5166 ;  $H_2O$ , 0,1187 ; C, 71,96 ; H, 6,74. — Calculé pour  $C_{10}H_{10}O_2$  : C, 72 ; H, 6,66.

Nous avons préparé sans difficultés sa phényluréthane qui, après recristallisation dans l'alcool à 95°, fond à 88°,5.

**Dosage d'azote.** (Dumas) : Subst., 0,1012 ; N, 4,38 cm<sup>3</sup> ; H, 742 ;  $t = 20^\circ$ , N = 5,42. — Calculé pour  $C_{10}H_{10}O_2N$  : N = 5,20.

**2° Isomérisation du phénylglycide.** — L'action de la chaleur en présence d'une trace de chlorure de zinc fondu, soit à la pression atmosphérique, soit sous pression réduite (ainsi que l'action de l'acide sulfurique à des dilutions variant de 10 0/0 à 50 0/0, à

chaud) transforme le phénylglycide en composés résineux, non distillables, dont il nous a été impossible de déterminer la nature.

Le phénylglycide a d'autre part été soumis à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, soit sous atmosphère raréfiée d'air soit sous atmosphère d'azote; l'expérience était faite dans un tube de pyrex de 20 cm de long et de 3 à 4 cm de diamètre, chauffé électriquement; les produits d'isomérisation étaient recueillis dans un ballon de Claisen; entre l'appareil et la trompe on intercale un tube en U plongé dans un mélange acétone-neige carbonique et un barboteur à eau.

16 g de phénylglycide sont introduits lentement dans le tube à isomériser rempli d'agglomérés de terre d'infusoires portée à une température d'environ 250° sous une pression de 15 mm. de mercure. Les produits condensés dans le ballon, rectifiés sous 13 mm., fournissent les fractions suivantes :

a) 6,5 g à 98-99°; b) 2 g de 100 à 146°; c) 4 g à 146°, la fraction *a* présente l'odeur de jacinthe caractéristique de l'aldéhyde phénylacétique; elle fournit facilement une semicarbazone fusible, après recristallisation dans l'alcool à 155°; par mélange avec celle de l'aldéhyde phénylacétique, il n'y a pas de dépression du point de fusion.

La fraction *c* se présente sous la forme d'une masse cristalline cireuse, fusible, après recristallisation dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole à 47-48°. Elle fournit une oxime (F. 118°), une semicarbazone (F. 133°), une phényluréthane (F. 140°).

Ce produit présente donc, comme on le verra plus loin toutes les caractéristiques du phénacétylcarbinol de synthèse; par mélange des deux produits ou de leurs dérivés correspondants respectifs, on n'observe pas de dépression des points de fusion.

Dans l'eau du barboteur l'aldéhyde formique a pu être caractérisée par la réaction de Trillat.

Dans une isomérisation effectuée dans des conditions analogues, mais sous pression réduite d'azote nous avons obtenu 6,3 g d'aldéhyde phénylacétique, 2,2 g de produits intermédiaires et 6 g de phénacétylcarbinol à partir de 24 g de phénylglycide.

3° *Synthèse du phénacétylcarbinol*  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2OH$ . — Le phénacétylcarbinol a été préparé par action du chlorure de magnésiumbenzyle sur le nitrile glycolique  $CH_2OH \cdot CN$ ; celui-ci provient de l'action du cyanure de potassium sur l'aldéhyde formique, la technique qui permet de l'obtenir le plus facilement sans polymérisation étant celle décrite par K. Polstorff et H. Meyer (10).

On prépare 1000 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de magnésium benzyle dans l'éther anhydre à partir d'une molécule de magnésium et 1,5 mol. de chlorure de benzyle; on ajoute peu à peu 27 g (0,5 mol.) de nitrile glycolique: on chauffe 3 h. 1/2 à 4 heures à 40°: après traitement et séparation comme de coutume on sépare la fraction de 125° à 155° sous 35 mm, et on la traite, en solution dans l'éther, par le bisulfite de sodium; le dibenzyle qui s'est formé durant la préparation de l'organomagnésien se dissout dans l'éther et le phénacétylcarbinol précipite à l'état de combinaison bisulfite. On en obtient ainsi environ 12,5 g, ce qui correspond

à un rendement de 10 0/0 par rapport au nitriie. On récupère d'ailleurs une partie de celui-ci qui n'a pas réagi.

Le cétol est régénéré de sa combinaison bisulfite par quelques minutes de chauffage avec la quantité calculée de carbonate de sodium en solution; par refroidissement il cristallise et est fusible à 47-48°. Il peut être recristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther de pétrole.

*Analyse.* — Subst., 0,1536; CO<sub>2</sub>, 0,4079; H<sub>2</sub>O, 0,0938; d'où C, 72,42; H, 6,78. — Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>; C, 72; H, 6,66.

La semicarbazone du phénacétylcarbinol s'obtient facilement; elle est très soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'eau; après recristallisation dans l'eau, elle fond à 133°. On peut également la préparer directement à partir de la combinaison bisulfite du phénacétylcarbinol de la façon suivante:

A une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide en quantité calculée, on ajoute la combinaison bisulfite du phénacétylcarbinol et quelques gouttes d'alcool; la semicarbazone précipite après quelques heures.

*Dosage d'azote* (Dumas): subst., 0,1222; N = 22 cm<sup>3</sup> 38. H = 742; t = 20°. N = 20,22. — Calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; N = 20,29.

L'oxime du phénacétylcarbinol peut également s'obtenir soit par la technique habituelle soit par décomposition de la combinaison bisulfite par une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine. Après recristallisation dans l'alcool dilué, elle est fusible à 118°.

*Dosage d'azote* (Kjehldall): subst., 0,1287; SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; N/10: 7,9 cm<sup>3</sup>, N = 8,59. — Calculé pour C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: N = 8,48.

La phényluréthane qui s'obtient facilement par action d'un excès d'isocyanate de phényle est, après recristallisation dans l'alcool, fusible à 140°.

*Dosage d'azote* (Dumas): subst., 0,1172; H = 742; t = 20°, N = 6 cm<sup>3</sup>, N = 5,55. Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N: N = 5,20.

**4° Action du chlorure de magnésium benzyle sur le phénacétylcarbinol.** — Le phénacétylcarbinol dissous dans l'éther anhydre (il y est très peu soluble) est ajouté peu à peu à une solution éthérée de chlorure de magnésium benzyle préparée avec les précautions habituelles; on chauffe une heure à 40° et l'on décompose le complexe magnésien comme de coutume. Le produit obtenu est entraîné à la vapeur pour le séparer du dibenzyle; il est recristallisé dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole, puis dans l'alcool. On obtient ainsi à partir de 1,5 g de phénacétylcarbinol 2 g de cristaux incolores fusibles à 100° (rendement 83 0/0).

Par mélange du produit obtenu avec le dibenzylglycol dissymétrique (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COH.CH<sub>2</sub>OH, on n'observe pas de dépression du point de fusion.

**5° Dégradation du phénacétylcarbinol.** — Le phénacétylcarbinol

subit sous l'action de la chaleur ou des oxydants une dégradation qui aboutit dans le premier cas à l'aldéhyde phénylacétique et dans le second à l'acide correspondant.

a) *Dégradation thermique.* — Le phénacétylcarbinol, chauffé dans un tube à essai se transforme en un produit à odeur de jacinthe qui a été identifié avec l'aldéhyde phénylacétique par comparaison directe de leurs semicarbazones.

b) *Dégradation par oxydation argentique.* — L'oxydation a été réalisée par l'oxyde d'argent humide d'après la technique de Einhorn (11) sur 1,5 g de phénacétylcarbinol ; après un quart d'heure de contact, l'oxyde d'argent a été essoré et le produit a été isolé comme de coutume : il cristallise spontanément par refroidissement ; après recristallisation dans l'eau il est fusible à 76°. Par mélange avec l'acide phénylacétique on n'observe pas de dépression du point de fusion.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) P. WEIL et M. DARMON, *C. R.*, 1932, 194, 977.
- (2) URION, *C. R.*, t. 194, p. 2145 ; *Ann. Chim.* (11), 1934, 1, 80.
- (3) HUNABUS et ZINCKE, *Ber.*, 1877, 10, 1487 ; *Lieb. Ann.*, 1883, 216, 305-307.
- (4) DANILOW et VENUS DANILOWA, *Ber.*, 1934, 67, 24.
- (5) M. DARMON, *C. R.*, 1933, 197, 1328.
- (6) TIPPENEAU, J. LÉVY et ORÉKHOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, (4), t. 49, p. 1840.
- (7) J. LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 37, 1597.
- (8) HIBBERT H. et BURT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, t. 47, p. 2240.
- (9) Pour de nombreux détails opératoires, voir M. DARMON, Thèse de doctorat ès-sciences, Paris, 1936.
- (10) K. POLSTORFF et H. MEYER, *Ber.*, 1912, t. 45, p. 1905.
- (11) EINHORN, *Ber.*, 1893, 26, 452.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris).

**N° 32. — Etude de l'action de la chaleur sur le phénylglycide secondaire  $C_6H_5.CHOH.CH-CH_2$  (phényl-1-époxy-**

**2.3-propanol-1) ; par M<sup>lle</sup> M. DARMON.**

(30.5.1940.)

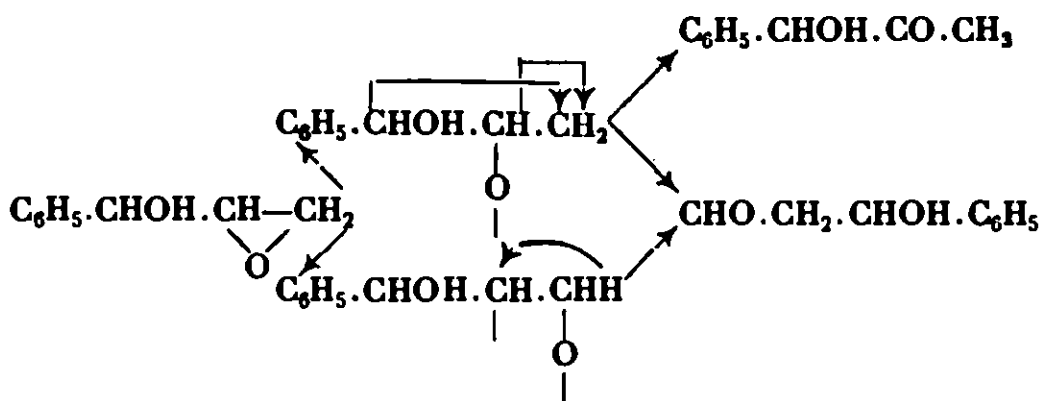
Le phénylglycide secondaire a été préparé par oxydation perbenzoïque du phénylvinylcarbinol. Sous l'action de la chaleur en présence d'agents divers, cet époxyde se comporte de façon anormale. Avec  $SO_3H_2$  ou avec  $Cl_2Zn$ , il y a résinification totale tandis qu'avec la terre d'infusoires il se forme les aldéhydes phénylacétique et formique. La formation de ces deux produits ne peut pas s'expliquer par une dégradation des produits normaux d'isomérisation, mais probablement par une pyrolyse préalable du phénylglycide.



Dans le mémoire précédent (1) nous avons montré que par pyrocatalyse sur la terre d'infusoires à 250° le phénylglycide primaire  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}-\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  s'isomérise en phénacétylcarbinol

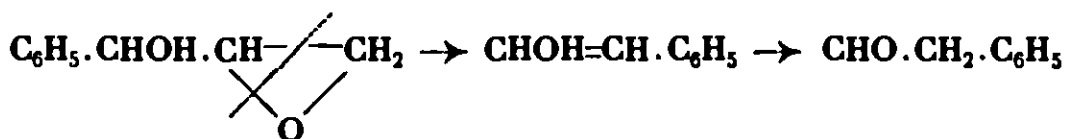
$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  qui subit une pyrolyse partielle en aldéhyde formique et aldéhyde phénylacétique.

J'ai entrepris dans les mêmes conditions l'étude de l'action de la chaleur sur le phénylglycide secondaire, isomère du précédent, le phényl-1-époxy-2.3-propanol-1. Normalement l'isomérisation de cet époxyde aurait dû conduire à la formation soit de phénylacétalcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , soit d'aldéhyde hydroxyphénylpropionique (phényl-1-propanol-1-al-3)  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ .



Comme dans le cas du phénylglycide primaire, on a soumis le phénylglycide secondaire à l'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc, d'acide sulfurique ou de terre d'infusoires. Dans les deux premiers cas il y a eu résinification totale. Avec la terre d'infusoires sous pression réduite à diverses températures, il s'est formé exclusivement de l'aldéhyde phénylacétique et de l'aldéhyde formique qu'on a pu isoler à côté du phénylglycide inaltéré, en quantités variables selon la température. Ainsi il n'a pas été possible d'isoler aucun produit d'isomérisation mais seulement des produits de dégradation provenant soit d'une pyrolyse directe du phénylglycide soit de la pyrolyse d'un de ses produits d'isomérisation.

On conçoit qu'une pyrolyse directe puisse consister dans la scission du groupement époxyde avec libération de formaldéhyde et d'un reste non saturé s'isomérisant en phénylacétaldéhyde avec migration du phényle :

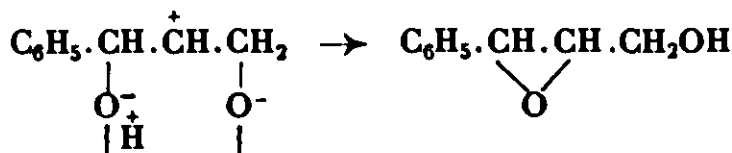
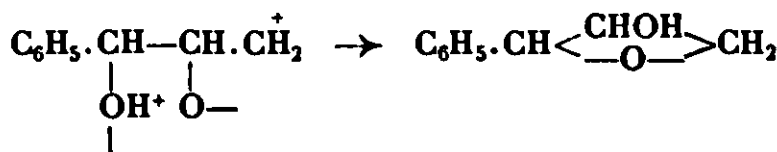
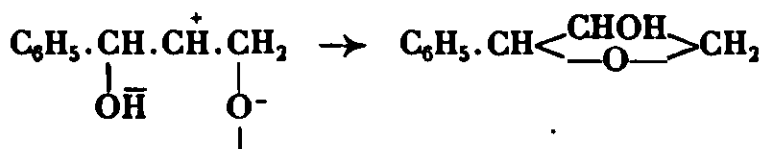
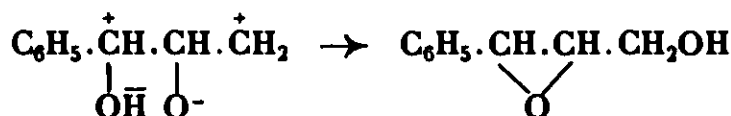


Quant à la pyrolyse d'un produit d'isomérisation du phénylglycide secondaire, elle ne saurait s'appliquer à aucun des deux pro-

(1) M. DARMON et P. WEIL, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, (5), 8, 405.

duits normalement envisagés plus haut à savoir le phénylpropanol-1-al-3  $C_6H_5.CHOH.CH_2.CHO$  et le phénylacétylcarbinol  $C_6H_5.CHOH.CO.CH_3$ . li en est de même du cétole isomère  $C_6H_5.CO.CHOH.CH_3$  en lequel le phénylacétylcarbinol peut se transformer par réaction dismutatrice (2) (3).

Aucun de ces produits ne peut se scinder en aldéhydes formique et phénylacétique. Seul le phényl-1-propanol-2-al-3  $C_6H_5.CH_2.CHOH.CHO$  ou le phénacétylcarbinol  $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OH$  sont susceptibles de subir une telle scission. Or ces produits ne semblent pas pouvoir résulter de l'isomérisation du phénylglycide secondaire. Toutefois en faisant appel à la théorie de l'ionisation multipolaire il semble qu'on puisse expliquer la pyrolyse en aldéhydes formique et phénylacétique notamment en envisageant la formation intermédiaire des  $\beta$ -époxydes. On sait que Barbot (4) a montré qu'un certain nombre de réactions de dégradation se font selon un tel processus. Dans le cas qui nous occupe cette formation s'explique d'ailleurs très bien si l'on fait appel aux théories de l'ionisation ; la molécule du phénylglycide contient deux fonctions ionisables ; l'ionisation d'une telle molécule comporte la formation d'un ion multipolaire qui pourra être l'un des quatre ions suivants susceptibles de conduire aux produits placés en regard.



Or, chacun de ces quatre produits peut subir une scission sur le dernier atome de carbone de la chaîne latérale avec libération de formaldéhyde et formation de phénylacétaldéhyde.

Remarquons en passant que l'ionisation permet également d'expliquer l'isomérisation observée par Kohler, Richtmeyer et Hester (5)

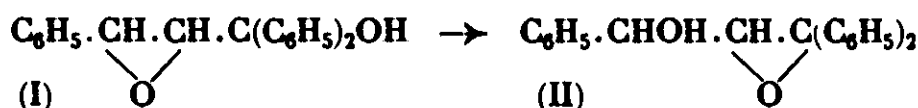
(2) FAWORSKI et M<sup>me</sup> TEMNIKOWA, *C. R.*, 1934, 498, 1998.

(3) FAWORSKI, *ce Bull.*, 1926 (4), 39, 216-220 ; 1928, 43, 551 et suivantes.

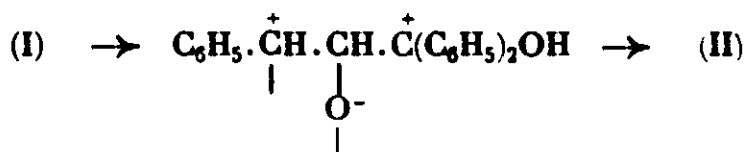
(4) BARBOT, *ce Bull.*, 1935, (5), 2, 1089, 1438.

(5) KOHLER, RICHTMEYER et HESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 53, 205.

d'un glycide en un autre glycide isomère sous l'influence de la potasse dans l'alcool méthylique froid :



isomérisation qui se ferait selon le mécanisme ci-après :



En définitive sous l'influence de la chaleur le phénylglycide secondaire ou phényl-1-époxy-2.3-propanol-1 se dédouble en aldéhyde formique et phénylacétique par suite d'une scission qui peut être directe ou indirecte suivant qu'elle s'applique au phénylglycide lui-même ou à un de ses produits d'isomérisation catalytique.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

**1° Préparation du phénylglycide.** — Le phénylglycide a été préparé par fixation d'un atome d'oxygène au moyen de l'acide perbensoïque sur la double liaison de l'alcool phénylallylique  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CHOH}.\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Celui-ci a été obtenu par action de l'acroléine sur le chlorure de magnésiumphényle en observant les précautions indiquées par M. Bonis (6).

L'oxydation a été faite en solution chloroformique, en opérant de la manière habituelle (7). Après isolement comme de coutume l'époxyde se présente sous la forme d'un liquide incolore, presque inodore de consistance épaisse qui distille à 115° sous 5 mm (rendement 72 0/0)  $d_4^{20} = 1,1496$ ,  $n_D^{20} = 1,5441$  à 26° d'où R. M. 41,19 (calculée d'après Eisenlohr : 41,129, d'après Brühl : 41,344).

**Analyse.** — Subst., 0,0816;  $\text{CO}_2$ , 0,2151;  $\text{H}_2\text{O}$ , 0,0487; C, 71,89; H, 6,63. — Calculé pour:  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , 1002; C, 72; H, 6,66.

**2° Action de la chaleur sur le phénylglycide.** — Nous avons essayé d'isomériser le phénylglycide en le soumettant à l'action de la chaleur à pression atmosphérique en présence de traces de chlorure de zinc anhydre, ou d'acide sulfurique (25-50 0/0) à différentes températures. Nous avons toujours obtenu des composés résineux indistillables qu'il a été impossible d'identifier.

Par contre si on soumet le phénylglycide à l'action de la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires sous pression réduite, on obtient un mélange de glycide non transformé et d'aldé-

(6) M. BOUIS, *Ann. Chim.*, 1928, (10), 9, 402-465; *C. R.*, 1926, 183, 1933.

(7) J. LÉVY et R. LAGRAVE, *Bull.* 1925 (4), 37, 1507. — HIBBERT H. et BURT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2240.

hyde phénylacétique; en outre on peut déceler un dégagement d'aldéhyde formique.

L'opération est effectuée dans l'appareil déjà décrit. Nous avons fait divers essais à des températures décroissantes : 260°, 190-200°, enfin 180°.

a) A 260° : 17 g de phénylglycide ont été introduits en une heure environ par une ampoule à robinet dans le tube à isomériser rempli d'agglomérés de terre d'infusoires portés à 260° sous une pression de 20 mm de mercure: le produit liquide obtenu, rectifié sous 13 mm a fourni 6 g d'aldéhyde phénylacétique distillant de 87 à 92° (identifiée à l'état de semicarbazone) et 5 g d'une fraction distillant de 100 à 140° sous 13 mm, non combinable à la semicarbazide et à l'hydroxylamine et qui, rectifiée à nouveau, fournit un produit présentant toutes les caractéristiques du phénylglycide lui-même.

b) A 190-200° : 10 g de phénylglycide ont fourni de la même façon 2 g d'aldéhyde phénylacétique et 5 g de phénylglycide non transformé.

c) A 180° : 7,5 g de phénylglycide ont fourni seulement quelques gouttes d'aldéhyde phénylacétique et l'on a récupéré 5 g de phénylglycide.

Durant ces expériences, il ne s'est formé aucun produit condensable dans le mélange acétone-neige carbonique. Par contre, l'aldéhyde formique a pu être caractérisée dans l'eau du barboteur par la réaction de Trillat (formation d'un hydrol bleu par condensation avec la diméthylaniine et oxydation avec le bioxyde de plomb).

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris).

**N° 33. — Sur l'isomérisation de quelques époxydes à fonction éther oxyde dérivés du phénylglycide primaire;  
par M<sup>lle</sup> M. DARMON (1)**

(30.5.1940.)

L'oxydation perbenzoïque des éthers méthylique, éthylique et benzylique de l'alcool cinnamique fournit les éthers correspondants du phénylglycide. L'action de la chaleur sur ces éthers époxydes a été étudiée d'une part sous pression réduite en présence de terre d'infusoire et d'autre part à la pression atmosphérique en présence de chlorure de zinc anhydre. Dans tous les cas, sauf celui de l'éther méthylique chauffé en présence de chlorure de zinc, la réaction a toujours consisté en une isomérisation avec formation au moins prépondérante de la cétone  $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OR$  ( $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$  ou  $CH_2C_6H_5$ ); la formation de cette cétone résulte nécessairement d'une rupture du pont époxydique du côté de radical phényle avec migration consécutive d'un atome d'hydrogène. On peut donc en conclure que la capacité affinitaire du radical phényle est supérieure à celle du groupement  $CH_2OR$  dans lequel R est un méthyle, un éthyle ou un benzyle.

Nous avons vu précédemment que l'on observe parfois certaines anomalies dans le comportement des époxydes alcools sous l'action de la chaleur; la réaction observée n'étant plus alors une isomérisation comme cela se passe habituellement pour les époxydes, mais une réaction de dégradation précédée d'une isomérisation préalable du glycide.

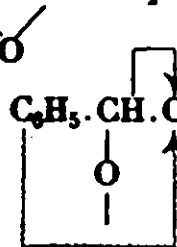
C'est ainsi que le phénylglycide secondaire  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHOH.CH.CH}_2$  ,

fournit sous l'action de la chaleur de l'aldéhyde phénylacétique et de l'aldéhyde formique, dont nous avons pu expliquer la formation soit par scission directe du glycide, soit par scission indirecte de l'un de ses produits d'isomérisation.

Au contraire lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur son isomère, le phénylglycide primaire  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH-CH.CH}_2\text{OH}$  ; on observe

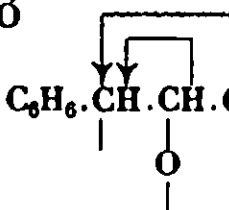
pour la plus grande part une isomérisation normale; il y a rupture du pont époxydique du côté du radical phényle et migration d'un atome d'hydrogène, avec formation de phénacétylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{OH}$ . Il se forme également de l'aldéhyde phénylacétique et de l'aldéhyde formique.

Dans ces conditions il semblait intéressant d'étudier l'action de la chaleur sur les éthers oxydes de ces glycides. Dans ce travail j'exposerai les résultats obtenus en ce qui concerne les éthers méthylique, éthylique et benzylique du phénylglycide primaire. Le mécanisme normal d'isomérisation faisait prévoir dans chacun des cas la formation possible d'un aldéhyde ou de deux cétones;



Migration de H

Migration  
de  $\text{C}_6\text{H}_5$



Migration de H

Migration  
de  $\text{CH}_2\text{OR}$



Nous avons soumis ces divers époxydes à l'action de la chaleur sous pression réduite soit sans catalyseur (éther benzylique du phénylglycide, soit en présence de terre d'infusoires (éther méthylique et éthylique) et d'autre part à l'action de la chaleur à la pression ordinaire en présence d'une trace de chlorure de zinc

anhydre. Dans presque tous les cas le produit principal obtenu a été l'éther oxyde du phénacétylcarbinol  $C_6H_5CH_2.CO.CH_2OR$ . Dans un cas seulement, celui de l'éther oxyde éthylique du phénylglycide, nous avons observé la formation d'aldéhyde. Voici d'ailleurs les résultats que nous avons obtenus pour chacun des trois composés étudiés.

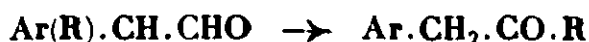
### 1° *Ether oxyde méthylique du phénylglycide.*

La pyrocatalyse de cet éther en présence d'agglomérés de terre d'infusoires et sous pression réduite, fournit toujours l'éther méthylique du phénacétylcarbinol  $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2OCH_3$ ; mais en présence de traces de chlorure de zinc anhydre à pression ordinaire, la réaction n'est pas aussi régulière; si le plus souvent elle fournit uniquement l'éther méthylique du phénacétylcarbinol comme dans le cas précédent, parfois aussi elle conduit à des produits combinables à la semicarbazide dont nous n'avons pu déterminer la constitution. La quantité des produits secondaires ainsi obtenus semblait être en raison inverse de celle de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol, ce qui aurait pu donner à penser qu'ils se formaient aux dépens de celui-ci. Nous avons donc soumis l'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'action de la chaleur en présence de traces de chlorure de zinc anhydre dans les mêmes conditions que le glycide, mais nous l'avons retrouvé inaltéré à la fin de l'opération.

Hibbert et Jahn (2) qui ont également soumis l'éther méthylique du phénylglycide à l'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc ont seulement observé la formation de produits indéfinis.

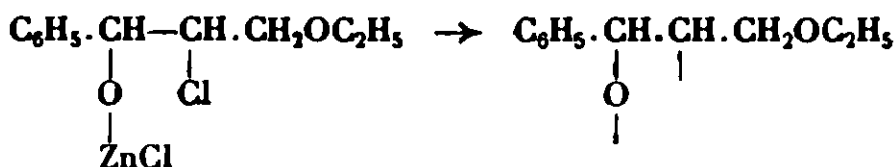
### 2° *Ether éthylique du phénylglycide*

Cet éther soumis à la pyrocatalyse nous a fourni dans tous les cas l'éther oxyde éthylique du phénacétylcarbinol. Mais alors qu'en présence de terre d'infusoires nous avons seulement obtenu ce corps, en présence de chlorure de zinc il se forme également en quantités moindre de l'aldéhyde éthoxytropique  $C_6H_5.CH(CH_2OC_2H_5).CHO$ . Nous nous sommes alors demandé si dans le cas où l'on n'obtient pas d'aldéhyde, celui-ci se serait cependant formé, mais pour subir ensuite une isomérisation semblable à celles observées dans des séries analogues par M<sup>me</sup> Ramart et M. J. P. Guerlain (3):



Aussi nous a-t-il semblé nécessaire d'étudier le comportement de l'aldéhyde éthoxytropique sous l'action de la chaleur en présence d'agglomérés de terre d'infusoires à la même température où nous traitons l'époxyde (280°-310°). Dans ces conditions nous n'avons pas observé sa transformation en éther éthylique du phénacétylcarbinol mais seulement une dégradation partielle en aldéhyde benzoïque, dont nous ne pouvons d'ailleurs expliquer le

mécanisme. Or jamais nous n'avons trouvé d'aldéhyde benzoïque dans l'action de la chaleur sur l'éther éthylique du phénylglycide. Il faut donc bien admettre que le chlorure de zinc modifie le mécanisme de cette action. Sans doute y a-t-il addition du réactif et formation d'un produit zincique intermédiaire :



### 3° Ether benzylique du phénylglycide

Cet éther s'est révélé moins stable que les éthers méthylque et éthylique : il a suffi d'une rectification sous une pression d'environ 50 mm de mercure pour provoquer son isomérisation ; c'est pourquoi nous avons trouvé préférable de ne pas recourir à l'emploi d'un catalyseur. L'opération ainsi conduite a toujours fourni un mélange renfermant en proportions prépondérantes l'éther oxyde benzylique du phénacétylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.CH}_2\text{.O.CH}_2\text{.C}_6\text{H}_5$  à côté de quantités notables d'aldéhyde benzoïque. Au contraire l'action de la chaleur en présence de trace de chlorure de zinc à pression ordinaire fournit exclusivement l'éther benzylique du phénacétylcarbinol. Il est difficile de déterminer le mécanisme de formation de l'aldéhyde benzoïque, car cet aldéhyde peut provenir soit de la pyrolyse de l'un des deux autres produits d'isomérisation théoriquement possibles : l'aldéhyde benzyloxytropique et benzyloxypropionophénone ;



soit de la rupture du groupement fonctionnel éther-oxyde de l'époxyde lui-même. Pour tenter de résoudre ce problème nous avons essayé de préparer l'aldéhyde benzyloxytropique ; nos essais qui ont consisté comme on le verra plus loin en la déshalogénéation de l'iodhydrine correspondante n'ont pas permis de l'isoler à l'état pur, mais ils ont néanmoins montré qu'il se dégrade facilement en aldéhyde benzoïque ; il serait donc possible qu'il y ait formation d'aldéhyde benzyloxytropique durant l'isomérisation de l'éther oxyde benzylique du phénylglycide.

En résumé, dans les trois cas étudiés nous avons observé la formation prépondérante de l'éther oxyde du phénacétylcarbinol, c'est-à-dire une isomérisation comportant la rupture du pont époxydique du côté du radical phényle et migration consécutive d'un atome d'hydrogène. Cependant dans un cas au moins celui de l'éther éthylique du phénylglycide nous avons obtenu également l'éther-oxyde de l'aldéhyde tropique  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{OR})\text{CHO}$  dont la formation peut résulter d'une rupture du pont époxydique aussi bien du côté du phényle que de celui du groupement éther oxyde ; mais il est plus probable que dans les deux cas la rupture a eu

lieu du côté du phényle et que dans le second, il y a eu à la fois migration de l'hydrogène et du groupe  $\text{CH}_2\text{OR}$ . Cette rupture se produisant toujours d'une manière prépondérante et probablement même exclusive du côté du radical phényle, il est permis de conclure que la capacité affinitaire de ce radical est supérieure à celle du groupement alcool primaire étherifié  $\text{CH}_2\text{OR}$ , comme nous l'avons déjà montré pour le groupement alcool primaire. On sait en effet depuis les travaux de M. Tiffeneau et de ses collaborateurs que la rupture du pont époxydique, a presque toujours lieu du côté des radicaux dont la capacité affinitaire est la plus forte. Le radical phényle a donc une capacité affinitaire plus forte que celle des groupements méthoxyméthyle  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ , éthoxyméthyle  $\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  et benzyloxyméthyle  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

Ces conclusions sont en accord avec celles qui découlent de la fixation de l'acide hypofodieux sur l'éther méthylcinnamique. On sait que l'hydroxyle de  $\text{IOH}^+\text{O}^-$  se fixe du côté du groupement à forte capacité affinitaire; or Beaufour a obtenu à partir de l'éther méthylcinnamique de l'alcool cinnamique l'iodhydrine  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHOH.CHI.CH}_2\text{OCH}_3$  (4). L'iodhydrine de l'éther éthylcinnamique a été préparée par Cherbuliez, Neumeir et Lozeron (5), et par nous-même comme l'on verra ci-dessous; elle a très probablement la même structure, mais le fait n'a pas été exactement démontré.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

*Préparation des éthers-oxydes de l'alcool cinnamique.* — Les éthers méthylcinnamique et éthylcinnamique ont été préparés en suivant exactement les indications de Psörr et Dickhäuser (6) par action des sulfates de méthyle ou d'éthyle en présence d'une solution aqueuse de soude concentrée sur l'alcool cinnamique (voir également 5); cette méthode est plus rapide et donne de meilleurs rendements que l'action en milieu anhydre d'un halogénure d'alcoyle sur le dérivé sodé de l'alcool cinnamique préparé au moyen de l'amidure de sodium (Beaufour avait préparé ainsi l'éther méthylcinnamique) (4). Il est difficile d'avoir ces éthers-oxydes purs ou du moins non souillés d'alcool cinnamique qu'ils entraînent à la distillation. Ce fait avait déjà été constaté, en particulier par Cherbuliez, Neumeier et Lozeron (*loc. cit.*); ces auteurs recommandent de benzoyle l'alcool cinnamique non étherifié; le benzoate formé a un point d'ébullition bien supérieur à celui de l'éther-oxyde; nous les avons purifiés de cette manière.

L'alcool cinnamique utilisé comme matière première était l'alcool trans du commerce, fusible à  $30^\circ$  et bouillant à  $130^\circ$  sous 13 mm.

Quant à l'éther benzylcinnamique, nous l'avons d'abord obtenu par action du chlorure de benzyle sur le dérivé sodé de l'alcool cinnamique mais avec un rendement ne dépassant pas 15 0/0; nous avons donc cherché un autre procédé de préparation; les sulfates d'aryle n'étant pas mentionnés dans la littérature chimique au moment où ce travail a été commencé (1930), nous l'avons préparé par étherification de l'alcool cinnamique par le chlorure de



benzyle en présence de sonde aqueuse; ce procédé permet d'ailleurs de l'obtenir avec un très bon rendement (67 0/0).

Dans un ballon à trois tubulures munies respectivement d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant ascendant et d'un système d'agitation en vase clos, on introduit 134 g. d'alcool cinnamique; le contenu du ballon est porté à une température comprise entre 60° et 70° au moyen d'un bain-marie; on ajoute, par petites portions de 5 g. à 10 g. de chaque toutes les 5 minutes, 127 g. (1 mol.) de chlorure de benzyle et 80 g. d'une lessive de soude à 500/0. Après l'addition des réactifs, la température et l'agitation du mélange sont maintenues encore 6 heures. Le produit est épuisé à l'éther, puis isolé par rectification sous pression réduite après lavage à l'eau jusqu'à réaction neutre, séchage et évaporation de l'éther.

Signalons que la préparation des éthers oxydes par action sur les alcools des halogénures d'alcoyles en présence de lessives alcalines, procédé qui donne de très bon résultats dans le cas ci-dessus, n'est pas, à l'heure actuelle connue comme une méthode générale. On en trouve cependant quelques exemples dans la littérature chimique, soit à partir d'alcools aliphatiques en tube scellé à haute température (7), soit à partir d'alcools de poids moléculaire élevé mais en présence d'alcools méthylique ou éthylique (8), soit dans la série des sucres (9); il est possible que la présence de double liaison dans l'une ou l'autre des molécules alcools ou halogénure favorise ce procédé car on trouve de plus breveté (10) un procédé de préparation d'éthers-oxyde, par action d'halogénures éthyléniques sur des alcools en présence de soude aqueuse (en particulier par action du chlorure de cinnamyle sur l'alcool propylique on prépare l'oxyde de cinnamyle et de propyle).

Voici les constantes physiques des éthers-oxydes que nous avons préparés :

*Ether méthylcinnamique.* — Eb<sub>17</sub><sup>125-136</sup>;  $n_D$  : 1,5433 (Beaufour indique Eb<sub>18</sub><sup>117</sup>;  $d$  : 1,0037;  $n_D$  : 1,539); le rendement de la préparation est environ 70 0/0; après la benzoylation, le rendement global est de 50 0/0, l'indice du produit non putréfié est 1,5520).

*Analyses* — Subst. : 0,1656; CO<sub>2</sub> : 0,4974; H<sub>2</sub>O : 0,1202; C : 81,01; H : 8,06; calculé pour C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O; C : 81,08; H : 8,11.

*Ether éthylcinnamique.* — Eb<sub>30</sub><sup>140-142</sup>; Eb<sub>27-28</sub><sup>135</sup>;  $n_D$  : 1,536 à 25°;  $d_4^{25}$  : 0,9857 d'où R.M. : 51,24; calculé d'après Brühl : 50,736; d'après Eisenlohr : 50,743.

*Analyses.* — Subst. : 0,0589; CO<sub>2</sub> : 0,1750; H<sub>2</sub>O : 0,0450; C : 81,03; H : 8,48; calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O; C : 81,48; H : 8,64.

*Ether benzylcinnamique.* — Eb<sub>19</sub><sup>110</sup>; Eb<sub>13</sub><sup>93</sup> (rendement de la préparation 65,2 ou, en tenant compte de l'alcool cinnamique récupéré, 79,4) (l'autre méthode donne des rendements de 12 à 15 0/0), et l'on retrouve de l'alcool cinnamique)  $n_{D,20}$  : 1,5886;  $d_4^{19}$  : 1,03788 d'où R.M. : 72,49; calculée d'après Brühl : 70,464; d'après Eisenlohr : 70,062.

*Analyses.* — Subst. : 0,2155; CO<sub>2</sub> : 0,6735; H<sub>2</sub>O : 0,1390; C : 85,23; H : 7,11; calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O : C : 85,70; H : 7,14

Le dibromure a été fait, on obtient un seul composé fusible à 85°, après recristallisation dans l'alcool à 95°.

*Dosage de brome.* — 0,0745 g. de subst. détruits par la potasse alcoolique à l'ébullition ont nécessité 3,38 cm<sup>3</sup> de NO<sub>2</sub>Ag N/10, soit Br = 40,80; calculé pour C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>OBr<sub>2</sub> 41,6.

*Préparation des époxydes.*

L'oxygène a été fixé comme de coutume par action de l'acide perbenzoïque. Celui-ci a été utilisé en solution chloroformique. La fixation se fait en 36 à 48 heures. Après neutralisation de l'acide benzoïque formé et évaporation du chloroforme, les époxydes ont été rectifiés sous pression réduite.

Voici leurs constantes :

|                     |                                                                                                                                                                                                              |                     | R. M. trouvé | Calculé |           |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------|---------|-----------|
|                     |                                                                                                                                                                                                              |                     |              | Brühl   | Eisenlohr |
|                     | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$                     |                     |              |         |           |
| Eb : 137°/27 mm     | $n_{D23} = 1,515$                                                                                                                                                                                            | $d_4^{23} = 1,0651$ | 46,43        | 46,11   | 45,86     |
|                     | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$            |                     |              |         |           |
| Eb : 138-130°/17 mm | $n_{D23} = 1,509$                                                                                                                                                                                            | $d_4^{23} = 1,0392$ | 51,14        | 50,71   | 50,48     |
|                     | $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} - \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ |                     |              |         |           |
| Eb : 218-220°/17 mm | $n_{D27} = 1,5615$                                                                                                                                                                                           | $d_4^{27} = 1,1026$ | 70,53        | 70,44   | 69,97     |

*Isomérisation de l'éther méthylique du phénylglycide.*

L'isomérisation a été effectuée soit en soumettant l'époxyde à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, soit à pression atmosphérique en présence de traces de chlorure de zinc anhydre.

Le dispositif utilisé dans le premier cas est celui qui a été décrit dans les deux notes précédentes : 10 g d'époxyde sont introduits goutte à goutte en 1/2 heure dans le tube d'isomérisation rempli d'agglomérés de terre d'infusoires et porté à une température comprise entre 280° et 310°, sous une pression de 15 mm de mercure ; le produit recueilli (7 g.) est dissous dans de l'éther et agité avec une solution concentrée de bisulfite de sodium ; après quelques jours on sépare :

a) 7 g 5 d'une combinaison bisulfitique cristallisée qui est transformée directement en semicarbazone par chauffage de quelques minutes avec une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide ; la semicarbazone obtenue est fusible à 115°, si on la laisse recristalliser elle fond ensuite à 125° elle présente donc bien les caractéristiques de la semicarbazone de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol de synthèse (11), son mélange avec celle-ci est fusible à 125°.

b) 2 g d'époxyde non isomérisé resté en solution dans l'éther

c) et enfin 0 g 1 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfitique resté en solution dans l'excès de bisulfite de sodium identifié à l'état de semicarbazone).

L'action de la chaleur en présence de chlorure de zinc sur l'éther méthylique du phénylglycide fournit des résultats assez capricieux, voici deux expériences ayant donné des résultats différents :

18 g 2 d'éther méthylique da phénylglycide sont chauffés à feu nu avec une petite parcelle de chlorure de zinc fondu; l'isomérisation se produit lorsque la température atteint 190° environ, on sépare à la rectification les fractions suivantes :

- a) 1 g de 130° à 137° sous 30 mm.
- b) 9 g 5 de 137° à 138° sous 26 mm.
- c) 4 g 2 à 138° sous 26 mm.
- d) 1 g de 139° à 142° sous 26 mm.

La fraction *a* est constituée par de l'époxyde non transformé; les fractions *b* et *c* ont été traitées par le bisulfite de sodium comme dans les fractions précédentes; *b*) a fourni : 2 g 3 de la combinaison bisulfite de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol  $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2OCH_3$ , 6 à 7 g de produits non combinables au bisulfite de sodium et 0 g 7 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium; *c*) a fourni 2 g de combinaison bisulfite de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol, 1 g de produit non combinable aux réactifs des aldéhydes et des cétones et 0 g 4 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium.

La fraction *d* traitée par une solution hydroalcoolique concentrée de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium a fourni un mélange de deux semicarbazones, l'une est fusible à 182°-183°, elle précipite d'abord, l'autre est celle de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol.

2) Dans une autre expérience 10 g d'époxyde traités comme ci-dessus ont fourni 5 à 6 g d'une combinaison bisulfite cristallisée qui traitée par une solution aqueuse de chlorhydrate de semicarbazide a fourni la semicarbazone ci-dessus fusible à 182°-183°, 3 à 4 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones, et 2 g 5 d'éther méthylique du phénacétylcarbinol à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium.

Sur cette semicarbazone, dont la constitution n'a pas été élucidée, nous avons fait les mesures suivantes :

*Analyses.* — Subst., 0,0590;  $CO_2$ , 0,1529;  $H_2O$ , 0,0334; C 70,67; H 6,29. — Subst., 0,03786,  $CO_2$ , 0,0974,  $H_2O$ , 0,0208; C, 70,16, H, 6,15.

*Dosage d'azote* (Dumas). — Subst., 0,1137; Az, 13 cm<sup>3</sup> 7,  $t = 19^\circ$ ; H = 758; N = 14,05. — Subst., 0,02635, N, 3 cm<sup>3</sup> 15,  $t = 20^\circ$ ; H, 748; N = 13,71.

*Poids moléculaire.* — Subst., 0 g 309, camphre : 4,210, 8,7. — Poids moléculaire, 316 (constante cryoscopique 375,1).

Le poids moléculaire de l'éther méthylique du phénacétylcarbinol est 164, celui de sa semicarbazone 221, le taux d'azote de sa semicarbazone est 19 0/0. Ces divers résultats semblent donc indiquer que l'on a affaire à un produit de condensation.

Signalons que l'éther méthylique du phénacétylcarbinol chauffé à 190° en présence de chlorure de zinc anhydre dans les conditions des expériences ci-dessus, non seulement ne fournit pas ce produit, mais est retrouvé inaltéré.

*Isomérisation de l'éther éthylique du phénylglycide*

Cet époxyde a été de même traité par la chaleur sous pression réduite en présence d'agglomérés de terre d'infusoires, et à pression atmosphérique en présence de traces de chlorure de zinc anhydre. Ces expériences ont été menées comme ci-dessus. Nous en donnons ci-dessous la description; nous décrirons également ici la préparation de l'aldéhyde éthoxytropique  $C_6H_5-CH(CH_2OC_2H_5)-CHO$  qui n'était pas connue et que nous avons été amenée à préparer pour des fins d'identification.

20 g d'éther éthylique du phénylglycide introduits goutte à goutte en une demi-heure dans le tube à isomériser rempli d'agglomérés de terre d'infusoires à une température comprise entre  $280^\circ$  et  $310^\circ$ , sous une pression de 13 mm. de mercure ont fourni 14 g d'un produit qui, à la rectification distillait de  $100^\circ$  à  $130^\circ$  sous 13 mm, sans point fixe. Il a été traité par le bisulfite de sodium et a fourni :

a) 6 à 7 g d'une combinaison bisulfite cristallisée qui a été transformée directement en une semicarbazone identifiée avec celle de l'éther éthylique du phénacétylecarbinol de synthèse (11)  $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2OC_2H_5$ .

b) 6 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones et constitués en partie au moins par de l'époxyde non transformé.

c) 1 g 5 d'un produit à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium qui a fourni une semicarbazone identifiée avec celle de l'éther éthylique du phénacétylecarbinol (F.  $100^\circ$ ).

10 g d'époxyde chauffés dans un petit ballon en présence de chlorure de zinc fondu à  $180^\circ$  ont fourni un mélange de produits qui a été traité de la même façon. Il a été ainsi séparé :

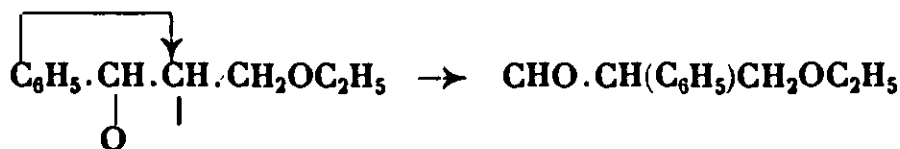
a) 3 g de la combinaison bisulfite cristallisée de l'éther éthylique du phénacétylecarbinol.

b) 7 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones, constitué par de l'éther éthylique du phénylglycide non attaqué.

c) 1 g de produit à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium qui a fourni la semicarbazone de l'aldéhyde éthoxytropique (F.  $129^\circ$ ).

*Préparation de l'aldéhyde éthoxytropique.*

Pour le préparer nous nous sommes adressée à une méthode de transposition qui a permis dans un cas tout à fait analogue de préparer un aldéhyde qu'on ne savait pas obtenir par d'autres voies (4) : la déshalogénéation des halohydrines; par fixation d'acide hypoiodéux sur l'éther éthylcinnamique, on obtient l'iodhydrine  $C_6H_5-CHOH-CHI-CH_2OC_2H_5$ , qui, traitée par le nitrate d'argent se transpose en aldéhyde éthoxytropique :



Cette réaction de déshalogénéation, comportant d'abord une fixation, puis une transposition pouvait également fournir plusieurs produits, qui, en principe sont les mêmes que les produits de transposition de l'éther éthylique du phénylglycide. Mais d'une part les travaux de M. Tiffeneau et de ses élèves ont montré que la forme intermédiaire lors de la déshalogénéation d'une halohydrine est en générale celle quine s'est pas formée dans l'isomérisation de l'époxyde, d'autre part nous avons vérifié la constitution de l'aldéhyde obtenue par les deux réactions d'oxydation :

a) Le permanganate de potassium en milieu alcalin l'oxyde en acide benzolque.

b) Le nitrate d'argent ammoniacal l'oxyde en un acide à même nombre d'atomes de carbone.

L'iodhydrine a été préparée d'après la méthode habituelle à partir (12) (13) (1) de 44 g d'éther éthylcinnamique, de 40 g. d'oxyde jaune de mercure, et de 75 g d'iode; elle n'a pas été isolée et a été décomposée directement par 80 g de nitrate d'argent; après séparation comme de coutume il a été obtenu 35 g d'aldéhyde éthoxytropique distillant à 118°-120° sous 17 mm.

Cet aldéhyde se présente sous la forme d'un liquide incolore d'odeur piquante Eb : 120°/17 mm.  $d_4^{17} = 1,0479$   $n_D^{17} = 1,5222$  à 17° d'où R. M. = 51,82 calculée d'après Brühl : 51,316 et 52,257 pour les formes aldéhydes en énol, d'après Eisenlohr 51,051 et 52,098.

La semicarbazone est fusible à 129°, on la recristallise dans l'alcool à 95°, dans l'alcool méthylique ou dans l'eau chaude.

*Dosage d'azote* (Dumas). — Subst., 0,0612,  $t = 22^\circ$ ; H, 764; N = 14 cm<sup>3</sup> 2; N = 18,1. — Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>; N = 17,8.

5,3 g d'aldéhyde éthoxytropique, ont été oxydés par le permanganate de potassium en milieu alcalin comme de coutume, et ont fourni de l'acide benzolque.

L'oxydation par le nitrate d'argent a été faite selon la technique de Délépine et Bounet (14). L'acide obtenu présentait les caractéristiques suivantes : F. 45° (après recristallisation dans la ligroïne).

*Dosage d'acidité*. — 0 g 0925 en solution dans l'alcool absolu ont nécessité pour leur neutralisation en présence de phthaléine de phénol 14,73 cm<sup>3</sup> de soude décimormale, ce qui correspond pour un acide monobasique à un poids moléculaire de 197. Le poids moléculaire calculé de l'acide éthoxytropique est 194.

*Analyses*. — Subst., 0,0507; H<sub>2</sub>O, 0,0338; CO<sub>2</sub>, 0,1253; H, 7,40; C 67,41. — Subst. — 0,0579; H<sub>2</sub>O, 0,361; CO<sub>2</sub>, 0,1438; H, 6,9; C, 67,73. — Calculé pour C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>; C, 68,04; H, 7,21.

Cet acide est donc bien l'acide éthoxytropique :



Ajoutons que nous avons soumis l'aldéhyde éthoxytropique à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence de terre d'infusoires, afin de voir si elle ne pouvait se former intermédiairement durant l'isomérisation dans ces conditions ; le produit a été traité comme les produits d'isomérisation des époxydes, il était constitué seulement par de l'aldéhyde non transformé, et un peu d'aldéhyde benzoïque.

*Isomérisation de l'éther benzylique du phénylglycide.*

Cet époxyde est moins stable que les deux autres ; distillé sous une pression de 50 mm. de mercure, il s'isomérisé ; nous ne l'avons donc pas soumis à l'action de la chaleur sous pression réduite en présence de terre d'infusoires. Nous avons étudié les produits d'isomérisation ; a) lorsqu'il est rectifié sous 50 mm. ; b) lorsqu'il est chauffé à pression atmosphérique en présence de chlorure de zinc anhydre.

a) 47 g d'éther benzylique de phénylglycide rectifiés sous 40-50 mm de mercure ont fourni :

1) 5 g de 165° à 175°.

2) 30 g à 235°. La fraction 1, traitée par une solution hydroalcoolique de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de sodium fournit une semicarbazone fusible à 220° et qui a été identifiée avec celle de l'aldéhyde benzoïque. Des essais de recristallisations fractionnées n'ont pas permis d'isoler d'autre semicarbazone.

La fraction 2 a été traitée par une solution concentrée de bisulfite de sodium comme dans les cas précédents. Il a été obtenu : 1° 20 g. d'une combinaison bisulfitique cristallisée qui, transformée directement en semicarbazone fournit une semicarbazone fusible, après recristallisation dans l'eau à 107° ; ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec la semicarbazone de synthèse préparée par action du chlorure de magnésiumbenzyle sur l'amide benzyl-oxyacétique (11) ; 2° 0 g 5 d'éther benzylique du phénacétylecarbinol à l'état de combinaison bisulfitique en solution dans l'excès de bisulfite de sodium ; 3° 8 à 10 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones.

10 g. d'éther benzylique du phénylglycide sont additionnés d'une parcelle de chlorure de zinc fondu et sont chauffés légèrement à feu nu ; on arrête le chauffage dès que l'isomérisation a commencé ; elle se poursuit ensuite d'elle-même : le produit est traité par une solution concentrée de bisulfite de sodium ; après quelques jours on sépare :

a) 8 à 9 g de la combinaison bisulfitique cristallisée de l'éther benzylique du phénacétylecarbinol ; b) 4 g de produits non combinables aux réactifs des aldéhydes et des cétones et constitués au moins en partie par de l'époxyde non transformé ; c) on ne trouve pas de produits à l'état de combinaison bisulfitique en solution dans l'excès de bisulfite de sodium.

*Essai de préparation de l'aldéhyde benzyloxytropique.*

Nous avons essayé de préparer l'aldéhyde benzyloxytropique par la même méthode qui nous a permis de préparer l'aldéhyde éthoxytropique; malheureusement le produit obtenu était très instable et il a été impossible de l'isoler; nous avons toutefois préparé sa semicarbazone et sa combinaison bisulfite.

Cette semicarbazone était différente de celle de l'éther benzylique du phénacétylcarbinol; d'autre part l'autre cétone qui peut se former dans cette réaction de transposition, l' $\omega$ -benzyloxypropionophénone  $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2OCH_2C_6H_5$ , ne doit pas en principe se combiner au bisulfite de sodium. Nous pensons donc, quoique nous ne l'ayons pas isolé et que nous n'ayons pas de preuves expérimentales directes de sa structure, que le produit obtenu dans la déshalogénéation est l'aldéhyde benzyloxytropique.

L'iodhydrine a été préparée en solution dans 200 cm<sup>3</sup> d'éther privé d'alcool et saturé d'eau à partir de 22 g. 5 d'éther benzylcinnamique, de 11 g. d'oxyde jaune de mercure et de 25 g. 5 d'iode pulvérisé; elle a été décomposée directement par 40 g. de nitrate d'argent. Le produit obtenu, si on le distille sous 13 mm. fournit seulement de l'aldéhyde benzoïque, des traces d'aldéhydes cinnamique et de l'éther benzylcinnamique. Mais si on le traite directement sans le distiller par une solution concentrée de bisulfite de sodium et que l'on sépare comme dans les cas précédents, on obtient :

- a) 4 g. 4 d'une combinaison bisulfite cristallisée;
- b) après quelques jours 4 g. d'une autre portion de combinaison bisulfite cristallisée;
- c) après quelques jours encore 4 g. 9 d'une troisième portion de combinaison bisulfite.

Ces fractions *a*, *b* et *c* ont été transformées directement en semicarbazones par action d'une solution aqueuse concentrée de chlorhydrate de semicarbazide :

*a*) a fourni un mélange de semicarbazones qui a été soumis à une série de recristallisations fractionnée dans l'alcool à 95°; il a été ainsi séparé un produit fusible à 95°-96° à l'état pur et un produit fusible à 202°-203° qui a pu être identifié par comparaison directe avec la semicarbazone de l'aldéhyde cinnamique;

*b* et *c* traités de la même façon fournissent seulement la semicarbazone fusible à 95° (dont on peut faire monter le point de fusion par recristallisation jusqu'à 97°).

D'autre part du produit à l'état de combinaison bisulfite en solution dans l'excès de bisulfite de sodium, il a été régénéré 1 à 2 g. d'aldéhyde benzoïque qui a été identifiée à l'état de semicarbazone, par comparaison directe avec un échantillon de semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

Il est impossible de régénérer l'aldéhyde benzyloxytropique de sa combinaison bisulfite ou de sa semicarbazone; il y a décomposition et l'on obtient des produits qui ne sont plus combinables aux réactifs des aldéhydes ou des cétones.

La semicarbazone de l'aldéhyde benzyloxytropique peut être recristallisée dans l'alcool et dans l'eau, elle est fusible à 97° :

*Dosage d'azote* (Dumas). — Subst., 0,0766,  $t$  20°5; H, 744; Az, 9 cm<sup>3</sup> 4; Az, 14,04. — Calculé pour C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>; Az, 14,14.

Enfin, afin de prouver dans la mesure du possible la constitution aldéhydique des produits de transpositions de l'iodhydrique, le produit brut de déshalogénéation a été oxydé par l'oxyde d'argent humide selon la technique de Délépine et Bonnet. Il a été obtenu un mélange d'acides fusibles, brut, à 55°; nous n'avons pas réussi à en séparer des constituants par des cristallisations fractionnées; mais nous avons fait un dosage d'acidité sur ce mélange :

0,2334 g ont nécessité 12,45 cm<sup>3</sup> de soude  $n/10$  pour leur neutralisation en solution dans l'alcool absolu en présence de phtaléine de phénol, ce qui correspond pour un acide monobasique à un poids moléculaire de 187, le poids moléculaire de l'acide benzoïque est 106; celui de l'acide benzyloxytropique doit être 256; celui de l'acide cinnamique est 148.

Ces résultats semblent donc bien indiquer que l'on a affaire à un mélange d'acide benzyloxytropique et d'acide benzoïque. D'ailleurs si nous n'avons pas pu isoler le premier, nous avons pu facilement extraire de ce mélange l'acide benzoïque.

Malgré le degré d'incertitude de ces résultats on peut donc affirmer que la déshalogénéation de l'iodhydrique préparée à partir de l'éther benzylcinnamique fournit surtout un mélange d'aldéhyde benzoïque et d'aldéhyde benzyloxytropique; et que cet dernier semble se décomposer facilement en aldéhyde benzoïque.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) Voir les deux notes précédentes et M. DARMON, thèse de Doctorat ès-sciences physiques soutenue à la Faculté des Sciences de Paris en mai 1936.
- (2) HIBBERT et JAHN, *Can., J. J. Res.*, 1933, 8, 199-209.
- (3) M<sup>me</sup> RAMART et M. J. P. GUERLAIN, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1931, 49, 1860-1874.
- (4) BEAUFOR, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 27, 148, thèse de Doctorat soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Paris en janvier 1913.
- (5) *Helv. Chim. Acta*, 1931, 14, 186.
- (6) *Ber.* 1911, 44, 2640. — D. R. P., 261-588, *Chem. Zentr.*, 1913, 2, 324.
- (7) S. KARPEN et Bros, Brevet américain 1459.177. — *Chem. Zentr.*, 1925, 2, 1224.
- (8) I. G. FAREEN, D. R. P., 510.423, *Chem. Zentr.*, 1931, 1, 154.
- (9) GOMBERG et BUEHLER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1906.
- (10) *Chem. Zentr.*, 1937, 1, 1013, Brevet américain 2042.219.
- (11) M. DARMON, *C. R.*, 1933, 197, 1328,
- (12) LIPPMANN, *C. R.*, 1866, 63, 968.
- (13) BOUGAULT, *C. R.*, 1900, 131, 529.
- (14) *Bull. Soc. Chim.*, (4), 1909. 5, 842-79. — *C. R. Ac. Sc.* 1909, 149, 89.

(Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris).



**N° 34. — Contribution à l'étude spectrale des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. I. Phénylhydrazones et semicarbazones. II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzylimines; par M. Panos GRAMMATICAKIS.**

(1.9.1939 et 22.12.1939.)

**Erratum.**

*N. d. l. R.* — Par suite d'une erreur matérielle les figures des 2 mémoires publiés antérieurement (I. Phénylhydrazones et semicarbazones, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 527 et II. Oximes, O-benzyl-oximes et N-benzylimines, *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 38), ont été interverties. Nous redonnons ci-dessous les parties des 2 mémoires relatives aux mesures d'absorption.

**I. Phénylhydrazones et semicarbazones.**

A la suite des recherches effectuées par M<sup>me</sup> Ramart et ses collaborateurs (1) sur l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certains dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones, j'ai entrepris l'étude systématique de l'absorption du chromophore complexe  $C_6H_5 \cdot CH=NH$  en étudiant les effets provoqués par le remplacement des différents hydrogènes de ce groupement par divers substituants.

Dans le cas des dérivés azotés (semicarbazones, phénylhydrazones, oximes, etc.) où l'hydrogène fixé sur le carbone du groupe

$HC=NH$  est substitué par un radical  $-C \begin{smallmatrix} \nearrow R_1 \\ \nearrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{smallmatrix}$ , M<sup>me</sup> Ramart et ses

collaborateurs (1) ont observé une différence notable entre l'absorption de ces composés et celle des composés dans lesquels ce même hydrogène n'est pas substitué ou bien est substitué par un radical

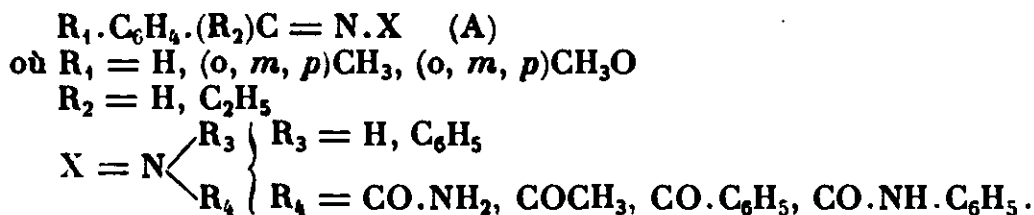
alcoyle autre que  $-C \begin{smallmatrix} \nearrow R_1 \\ \nearrow R_2 \\ \searrow R_3 \end{smallmatrix}$

Cette différence d'absorption a été attribuée par M<sup>me</sup> Ramart (2) soit à une modification dans les angles valentiels de certains des atomes engagés dans le groupe fonctionnel, soit encore à un réarrangement électronique de ces éléments.

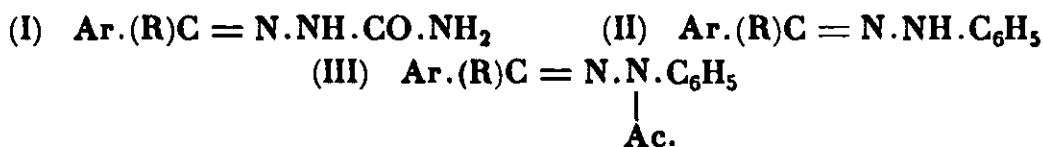
Dans le présent travail, j'apporte une contribution à l'étude de l'absorption dans l'ultra-violet moyen de certains dérivés des hydrazones des aldéhydes et des cétones aromatiques du type général :

(1) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et M<sup>me</sup> GRUMEZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 53, 753. — M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et M<sup>me</sup> BRUZEAU, *Ibid.*, 1934, 1, 119. — M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, HOCH et MARTYNOFF, *Ibid.*, 1937, 4, 481. — M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Ibid.*, 1938, 5, 987.

(2) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.* 1936, 3, 744.



De l'étude spectrale des corps azotés de la forme (A), il résulte que ces composés présentent des courbes d'absorption qui correspondent, au moins dans les conditions expérimentales utilisées, aux formules par lesquelles ces substances sont généralement représentées, c'est-à-dire (I) (semicarbazones), (II) (phénylhydrazones) et (III) (acétylphénylhydrazones).



*Influence du radical  $R_1$ .* — Dans le cas de la semicarbazone et phénylhydrazone du benzaldéhyde, la substitution d'un hydrogène en position ortho sur le noyau benzénique par un radical  $CH_3$  ou  $CH_3O$  provoque un effet bathochrome plus grand pour le  $CH_3O$  que pour le  $CH_3$  (*fig. I, III*). De plus, le remplacement de l'hydrogène en position ortho par le groupe  $CH_3O$  dans la semicarbazone du benzaldéhyde a pour conséquence le dédoublement de la bande d'absorption la plus proche du visible et, par suite, un changement de la forme de la courbe d'absorption (*fig. I*).

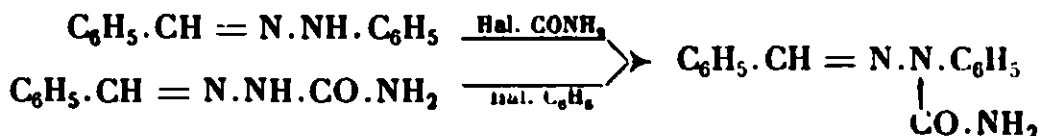
Par contre pour la semicarbazone de la propiophénone, le remplacement de l'hydrogène en ortho par un groupe  $CH_3$  ou  $CH_3O$  est accompagné d'un élargissement considérable de la bande d'absorption la plus proche du visible entraînant un changement notable dans la forme de la courbe d'absorption et d'un effet hypsochrome plus grand pour le  $CH_3$  que pour le  $CH_3O$  (*fig. II*).

En ce qui concerne les substitutions de l'hydrogène en position méta et para sur le noyau benzénique par les radicaux  $CH_3$  ou  $CH_3O$ , la modification de couleur, qui accompagne cette substitution, consiste, généralement, en un faible déplacement de l'absorption vers le visible (*fig. I, II, III*).

*Influence du radical  $R_2$ .* — Le remplacement de l'hydrogène du groupe  $HC = N$  par le radical  $C_2H_5$  (passage des semicarbazones des aldéhydes  $ArCHO$  à celles des éthylcétones  $ArCO \cdot C_2H_5$ ) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés ortho substitués (*fig. I et II*) (\*).

(\*) Les effets provoqués par les différents radicaux  $R_1$  et  $R_2$  sur les spectres d'absorption de corps de la forme (A), s'observent également d'une façon générale pour d'autres dérivés azotés de la même forme (A) (oximes et leurs dérivés O et N alcoylés, imines, etc.). Voir P. GRAMMATICAKIS, Contribution à l'étude spectrale et chimique des dérivés azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques (Thèse de Doctorat, Jouve, Paris 1938).

**Influence du radical X.** — En vue d'étudier les relations spectrales entre la phénylhydrazone et la semicarbazone du benzaldéhyde, j'ai mesuré l'absorption de quelques dérivés acylés typiques de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (dérivés acétylé, benzoylé, carbamylé, phényl-carbamylé). En effet, la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde,  $C_6H_5.CH=N.N(CO.NH_2).C_6H_5$ , peut être considérée comme dérivant soit de la semicarbazone du benzaldéhyde par phénylation, soit de la phénylhydrazone du benzaldéhyde par carbamylation suivant le schéma :



La comparaison des spectres d'absorption de la phénylhydrazone du benzaldéhyde et de la carbamylphénylhydrazone du même aldéhyde, montre que la carbamylation, comme en général l'acylation, de la phénylhydrazone est accompagnée d'un fort effet hypsochrome avec un changement important de la forme de la courbe d'absorption (fusion des deux bandes d'absorption les plus proches du visible de la phénylhydrazone en une seule) (*fig.* IV).

D'autre part, en comparant les spectres d'absorption de la semicarbazone et de la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde, on constate que ces deux composés possèdent une absorption voisine et que, par suite, la substitution de l'hydrogène du groupe imine de la semicarbazone par un phényle est sans influence sensible : on observe seulement un très faible déplacement de la courbe d'absorption vers le visible.

D'ailleurs, le fait qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé est en accord avec les résultats précédents.

Il est à remarquer que les effets provoqués sur les spectres d'absorption de la phénylhydrazone et de la semicarbazone du benzaldéhyde par l'introduction d'un radical acyle ou phényle dans le groupe imine de ces substances sont analogues à ceux observés dans le cas de la phénylhydrazine (3) et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (4).

Enfin, l'examen des courbes d'absorption de la phénylcarbamylphénylhydrazone,  $C_6H_5.CH=N.N(CO.NH.C_6H_5).C_6H_5$ , de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde,  $C_6H_5.CH=N.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$ , et des substances dérivant de ces phénylhydrazones par saturation du groupe  $C=N$  (*fig.* V), montre que ces derniers composés réduits possèdent la même absorption que les  $\alpha$ -acylphénylhydrazines,  $NH_2.N(Ac).C_6H_5$ , et que, par conséquent, le groupe déterminant principalement l'absorption des phénylhydrazones et des semicarbazones du benzaldéhyde est bien le chromophore complexe  $C_6H_5.CH=N-$ .

(3) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, 909.

(4) M<sup>lle</sup> RAMART-LUCAS, HOCH et MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, 4, 481.

*Remarque.* — Il aurait été intéressant de comparer l'absorption de la semicarbazone et de la phénylhydrazone du benzaldéhyde à celle de l'hydrazone et de l'imine du même aldéhyde. Mais ces corps étant difficiles à obtenir à l'état optiquement pur, j'ai dû renoncer à faire leur étude spectrale.

*En résumé*, l'étude des variations du spectre d'absorption des phénylhydrazones et des semicarbazones des arylaldéhydes et des éthyl-aryl-cétones provoquées par la substitution des différents hydrogènes du chromophore complexe  $C_6H_5.CH=NH$  par divers groupes a montré que :

1° La substitution de l'hydrogène en position ortho sur le noyau benzénique par un  $CH_3$  ou  $CH_3O$ , est accompagnée, en général, d'un changement assez profond de l'absorption des semicarbazones (forme et position de la courbe), la même substitution en position méta et para n'ayant pas d'influence importante. Dans le cas de la phénylhydrazone du benzaldéhyde la substitution de l'hydrogène en ortho par un  $CH_3$  ou un  $CH_3O$  sur le noyau produit seulement un faible effet bathochrome.

2° Le remplacement de l'hydrogène fixé sur le carbone du groupe  $CH=N$  par un  $C_2H_5$  dans le cas de la semicarbazone est accompagné d'un effet hypsochrome et, de plus, pour les dérivés ortho substitués d'une modification importante de la forme de la courbe d'absorption.

3° La substitution de l'hydrogène du groupe  $NH$  de la phénylhydrazone du benzaldéhyde par un acyle modifie *profondément* le spectre d'absorption de cette substance (forme et position de la courbe), tandis que la substitution de l'hydrogène du même groupe  $NH$  de la semicarbazone du benzaldéhyde par un phényle ne provoque pas un changement sensible du spectre d'absorption de cette substance. Ceci est en accord avec le fait qu'une phénylhydrazone est plus absorbante que la semicarbazone dérivée du même corps carbonylé.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

### I. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de  $N/100$ ,  $N/1.000$  et  $N/10.000$  sauf pour quelques substances très peu solubles dans l'alcool pour lesquelles on n'a pu utiliser que les deux dernières concentrations.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et, en abscisses, les fréquences (avec indication des longueurs d'onde correspondantes).

1° *Semicarbazones des aldéhydes.* — Sur la figure I se trouvent tracées les courbes d'absorption des semicarbazones de l'o-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du m-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du p-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'o-méthoxybenzaldéhyde

(courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7). A l'except-

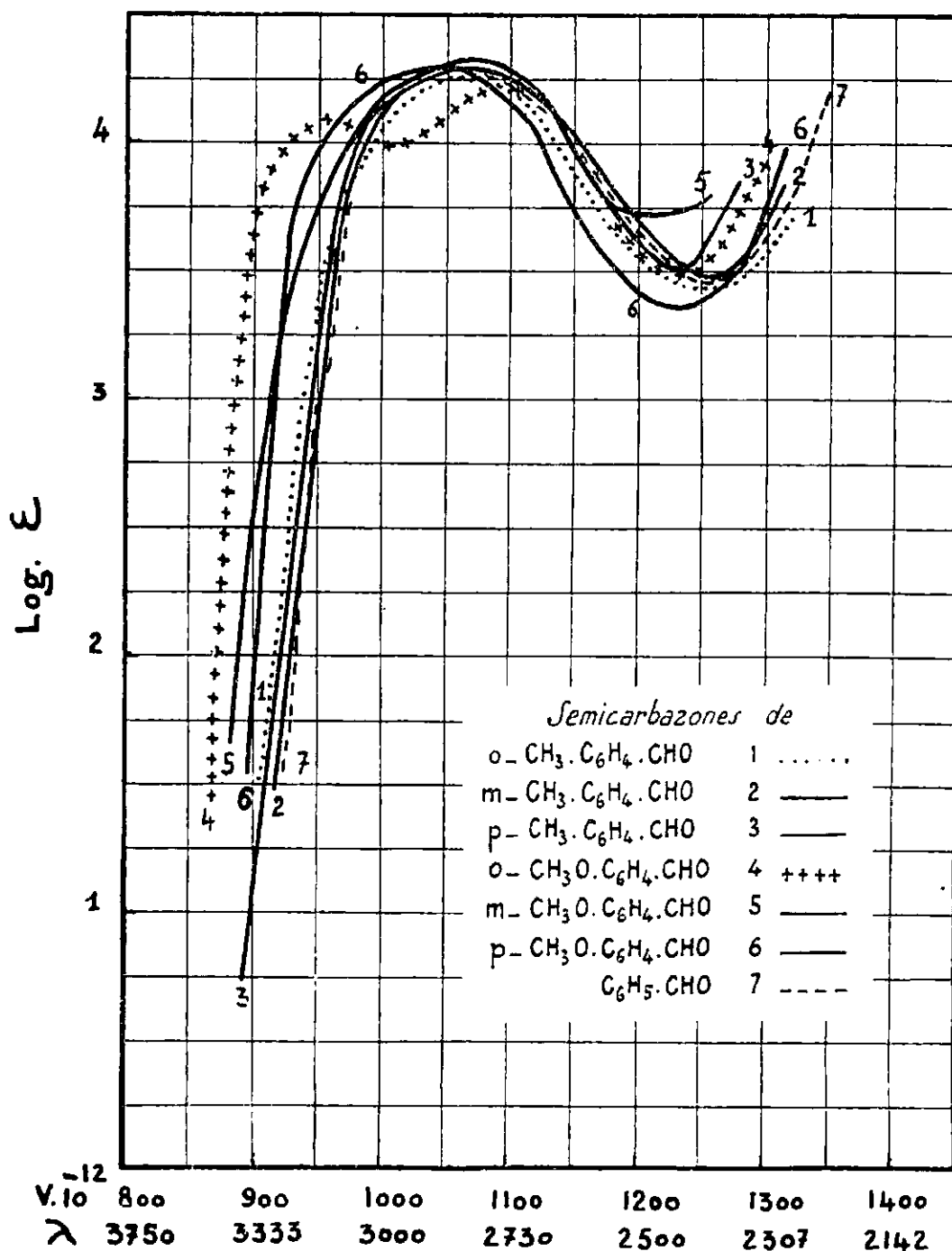


Fig. I

tion de la semicarbazone de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde tous ces composés possèdent des courbes semblables présentant une large bande d'absorption ayant son maximum entre 2.800 et 2.900 Å ; cette bande unique est remplacée dans le cas de la semicarbazone de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde par deux bandes.

La comparaison des courbes de tous ces composés montre, d'autre part, que la substitution d'un hydrogène en différentes

positions sur le noyau benzénique par un  $\text{CH}_3$  ou un  $\text{CH}_3\text{O}$  est accompagnée d'un effet bathochrome plus grand pour le  $\text{CH}_3\text{O}$  que pour le  $\text{CH}_3$ , l'influence de la substitution en ortho étant, de plus, toujours plus grande.

2° *Semicarbazones des cétones.* — La figure II contient les courbes des semicarbazones de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 5), de la *p*-méthoxypropiophénone

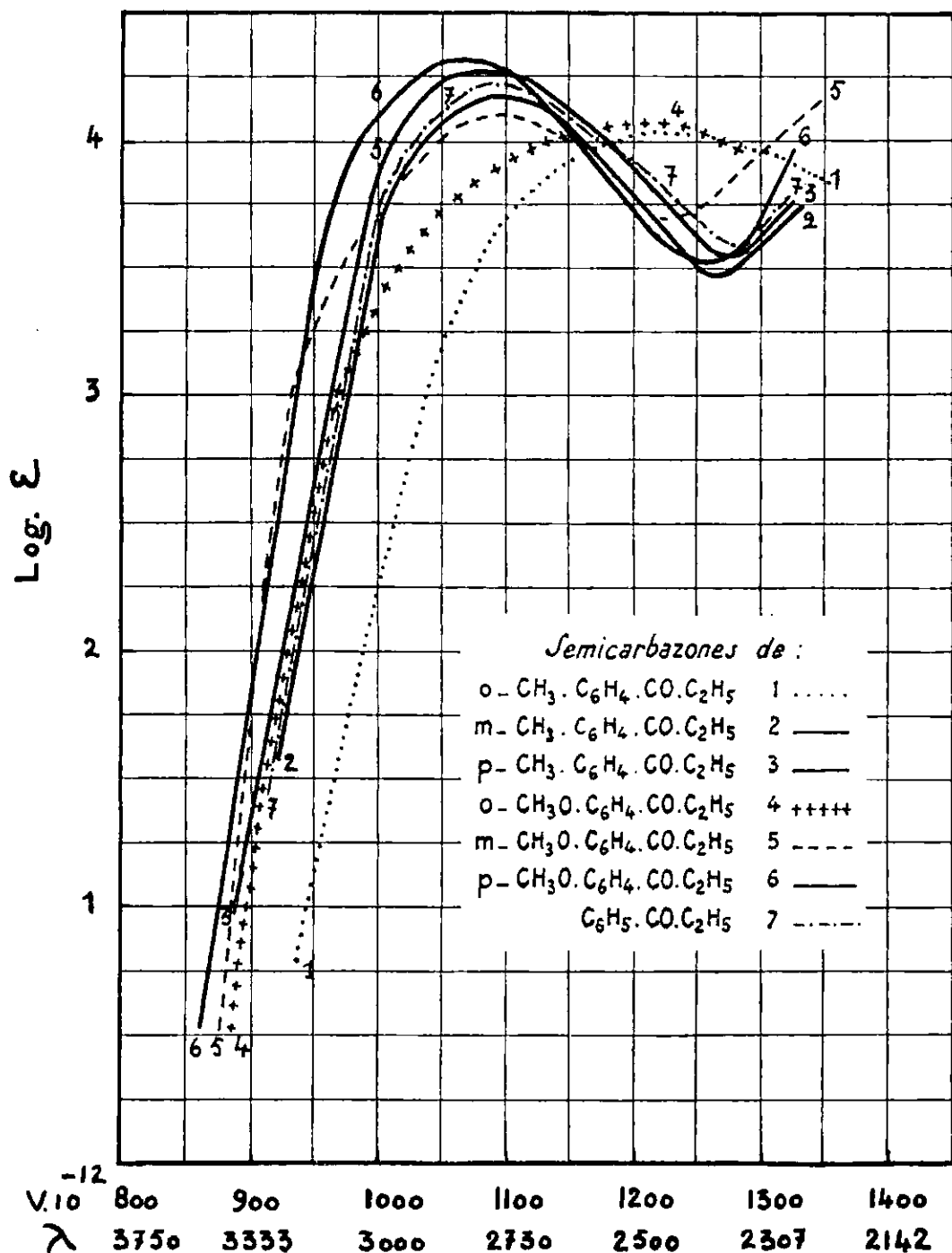


Fig. II.

(courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7). La comparaison des courbes d'absorption de ces semicarbazones montre que : 1° tous ces composés possèdent des courbes semblables entre elles et semblables aux courbes des semicarbazones des aldéhydes précédents, les semicarbazones de l'*o*-méthylpropiophénone et de l'*o*-méthoxypropiophénone présentant un élargissement très important de la bande d'absorption la plus proche du visible. 2° Le remplacement d'un hydrogène en position ortho sur le noyau de la semicarbazone par un  $\text{CH}_3$  ou un  $\text{CH}_3\text{O}$  se traduit, contrairement à ce qui a été observé pour les semicarbazones des aldéhydes correspondants, par un effet hypsochrome plus grand pour le  $\text{CH}_3$  que pour le  $\text{CH}_3\text{O}$ .

3° *Phénylhydrazones des aldéhydes*. — Sur la figure III se trouvent tracées les courbes des phénylhydrazones de l'*o*-méthylbenzaldéhyde

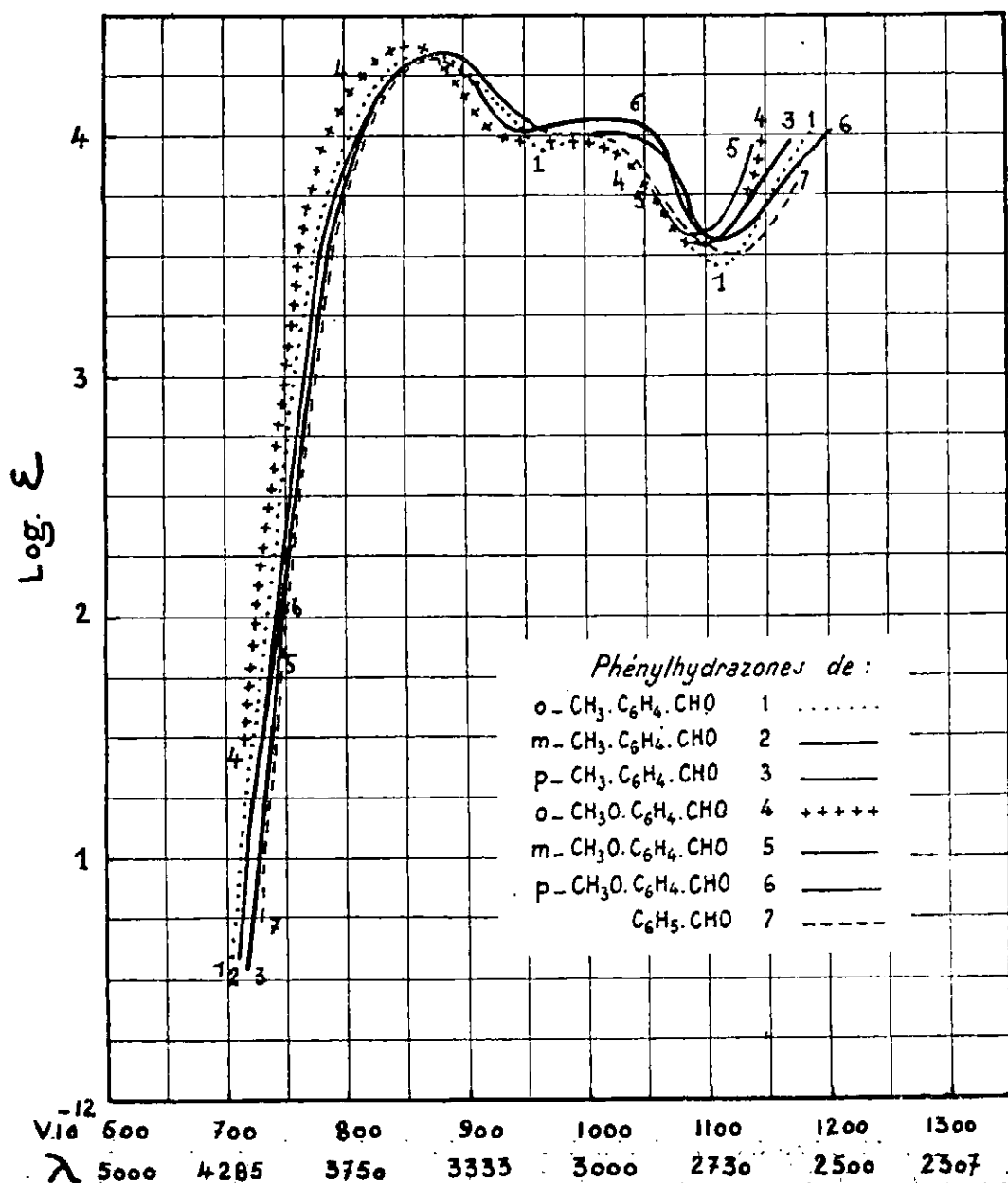


Fig. III

(courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5), du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6). De la comparaison de ces courbes d'absorption entre elles ainsi qu'avec celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (*fig. III*, courbe 7) (\*), on peut constater que, dans le cas où la substitution se fait en ortho, l'effet bathochrome produit par le groupe  $\text{CH}_3\text{O}$  est plus important que celui qui est produit par le groupe  $\text{CH}_3$ .

4° *Acyphénylhydrazones du benzaldéhyde*. — Sur la figure IV

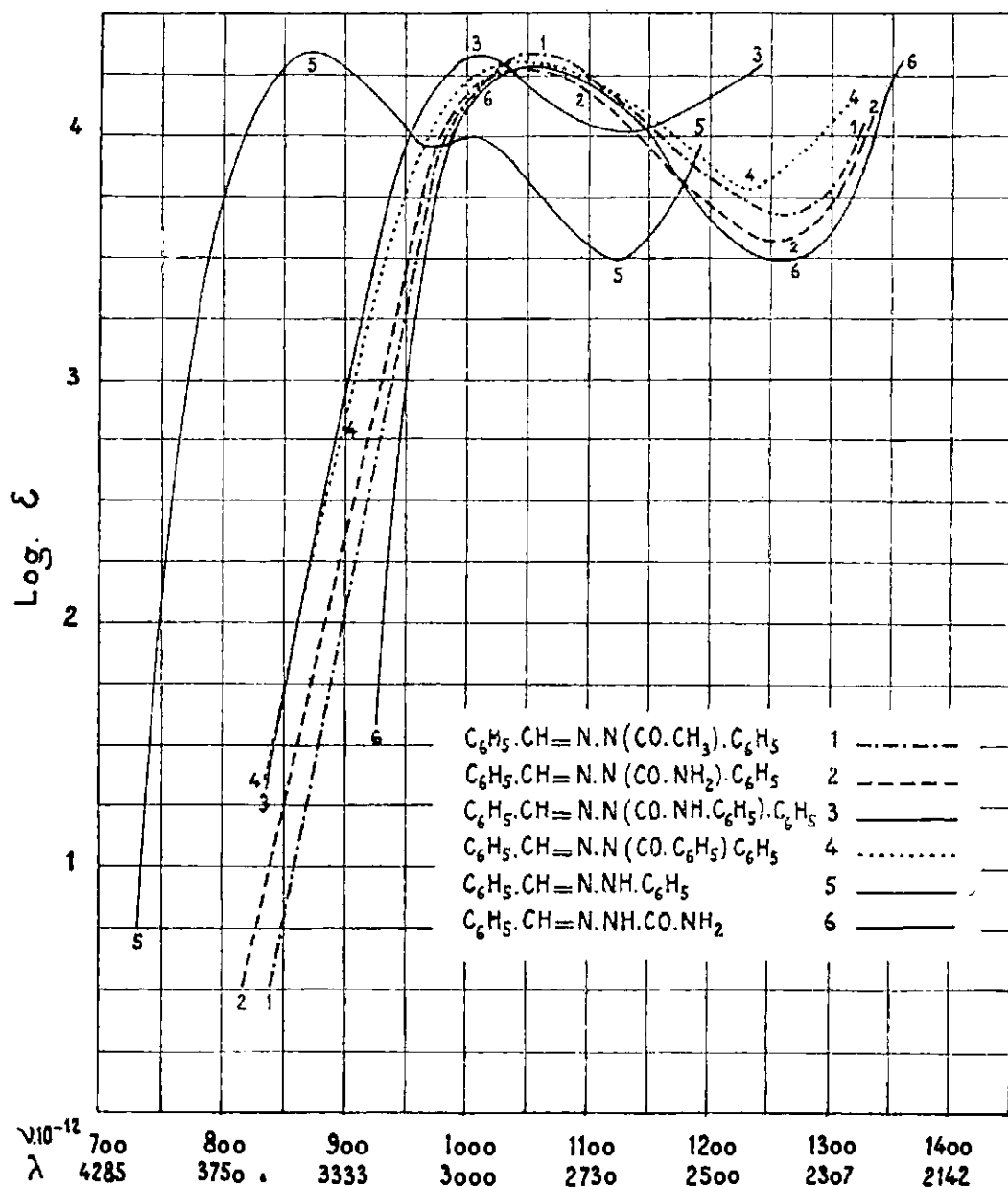


Fig. IV

(\*) Les courbes d'absorption des semicarbazones du benzaldéhyde et de la propiophénone ainsi que celle de la phénylhydrazone du benzaldéhyde ont été empruntées à M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et à ses collaborateurs.



sont représentées les courbes de l'acétylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 1), de la carbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 2), de la phénylcarbamylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 3), de la benzoylphénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 4), de la phénylhydrazone du benzaldéhyde (courbe 5) et de la semicarbazone du benzaldéhyde (courbe 6).

On constate que les acétyl-, carbamyl- et benzoyl-phénylhydrazones du benzaldéhyde présentent une absorption voisine de celle de la semicarbazone du benzaldéhyde et différente (forme et position des bandes) de la phénylhydrazone du benzaldéhyde.

La comparaison des spectres d'absorption de la  $\beta$ -benzhydryl- $\alpha$ -benzoyl-phénylhydrazine (fig. V, courbe 2) et de la  $\beta$ -benzoylphénylhydrazine (fig. V, courbe 3) (\*) montre que ces deux composés

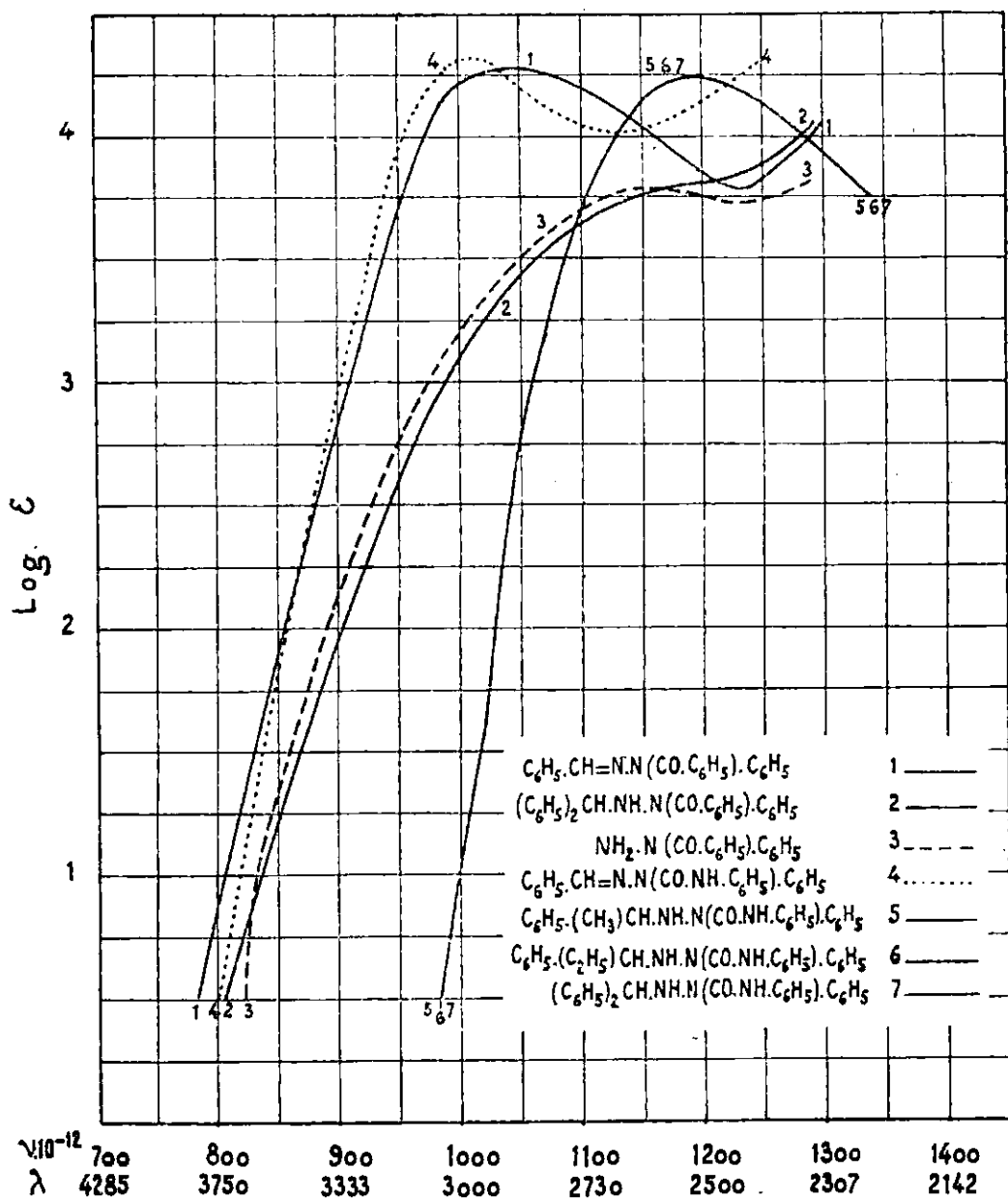


Fig. V

(\*) Cette courbe a été empruntée à D. Biquard et P. Grammaticakis 5.

possèdent une absorption sensiblement identique en accord avec ce qui a été observé dans des cas analogues (5). Mais si l'on compare ces courbes avec celle de la benzoylphénylhydrazine du benzaldéhyde (*fig. V*, courbe 1), on observe une différence profonde en ce qui concerne la forme et la position de ces courbes. Ceci traduit la disparition du chromophore complexe  $C_6H_5 \cdot CH=NH$  quand on passe de la benzoylphénylhydrazine du benzaldéhyde à la  $\beta$ -benzhydryl- $\alpha$ -benzoyl-phénylhydrazine.

Un phénomène analogue s'observe si l'on compare la courbe d'absorption de la phénylcarbamyl-phénylhydrazine du benzaldéhyde (*fig. V*, courbe 4) avec les courbes des substances dérivant de cette dernière par saturation de la double liaison du groupe  $C=N$ ; par exemple avec les courbes des  $\beta$ -( $\alpha'$ -phényléthyl)- $\alpha$ -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 5),



$\beta$ -( $\alpha'$ -phénylpropyl)- $\alpha$ -phéoylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 6),  $C_6H_5 \cdot (C_2H_5)CH \cdot NH \cdot N(CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ ,  $\beta$ -benzhydryl- $\alpha$ -phénylcarbamyl-phénylhydrazine (*fig. V*, courbe 7),



ces trois dernières substances présentant une absorption identique.

## II. — Préparation et purification des corps obtenus.

Pour les préparations des corps étudiés se reporter au mémoire paru en 1940 (*Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 537).

## II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines.

L'examen des modifications que subit le spectre d'absorption dans l'U.-V. moyen du chromophore complexe  $C_6H_5 \cdot CH=NH$  par le remplacement des divers H par différents radicaux, m'a conduit à étudier les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones aromatiques des types  $Ar \cdot CHO$  et  $Ar \cdot CO \cdot R$  ( $R=C_2H_5$ ) avec les bases  $NH_3$ ,  $NH_2 \cdot OH$ ,  $NH_2 \cdot NH_2$  et quelques-uns de leurs dérivés.

Dans un mémoire précédent, j'ai étudié les spectres d'absorption des produits de condensation des aldéhydes et des cétones précédentes avec les dérivés de l'hydrazine couramment utilisés pour l'identification de ces corps carbonylés, c'est-à-dire la phénylhydrazine et la semicarbazide; je n'ai pas utilisé l'hydrazine elle-même, les hydrazones étant des corps très difficilement accessibles à l'état optiquement pur.

Le présent mémoire sera consacré à l'étude de l'absorption dans l'U. V. moyen des oximes des aldéhydes et des cétones employés

(5) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD et P. GRAMMATICAKIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, 6, 1599.

dans l'étude précédente ainsi que des dérivés O-benzylés de ces oximes et des imines benzylées de quelques arylaldéhydes. De plus j'ai étudié les effets d'irradiation U. V. de toutes ces oximes et de leurs dérivés.

Les oximes étudiées et leurs dérivés O-benzylés possèdent des spectres d'absorption sensiblement identiques à une faible différence près dans la position des bandes. Ce qui indique que les oximes et leurs dérivés O-benzylés possèdent la même structure (1).

Les imines N-benzylées et les oximes d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et la forme de leurs courbes présente une certaine analogie.

En ce qui concerne les variations du spectre d'absorption dans l'U. V. du chromophore complexe  $C_6H_5.CH=NX$  ( $X=OH, O.CH_2.C_6H_5, CH_2.C_6H_5$ ) provoquées par le remplacement des divers H du noyau ainsi que de l'H du carbone du groupe  $C=N$ , elles sont analogues à celles observées dans le cas des phénylhydrazones et des semicarbazones des mêmes corps carbonylés. C'est ainsi que :

Dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde, la substitution de l'H en position ortho sur le noyau benzénique par un radical  $CH_3$  ou  $CH_3O$  provoque un effet bathochrome plus grand pour le  $CH_3O$  que pour le  $CH_3$ . Par contre, dans le cas des dérivés azotés correspondants (oximes et O-benzyloximes) de la propiophénone le remplacement de l'H en ortho par un  $CH_3$  a pour conséquence un effet hypsochrome, mais, si l'H est remplacé par un  $CH_3O$ , l'effet est bathochrome comme dans le cas des dérivés azotés du benzaldéhyde.

Les substitutions de l'H en positions méta et para sur le noyau par les radicaux  $CH_3$  et  $CH_3O$  sont accompagnées d'une modification de couleur, consistant généralement en un faible déplacement de l'absorption vers le visible.

Le remplacement de l'H du carbone du groupe  $CH=N$ - par un radical  $C_2H_5$  (passage des dérivés des aldéhydes  $Ar.CHO$  à ceux des éthylcétone  $Ar.CO.C_2H_5$ ) est accompagné d'un effet hypsochrome lequel est plus fort pour les dérivés orthosubstitués.

Enfin, l'absorption des dérivés azotés provenant d'un même corps carbonylé (aldéhyde ou cétone) se rapproche de l'ultra-violet dans l'ordre suivant :

Phénylhydrazone, semicarbazone, O-benzyloxyime, oxime et benzylimine.

L'irradiation U. V. des oximes et de leurs dérivés, en vue de provoquer une stéréomutation, m'a fourni des résultats positifs seulement dans le cas des deux oximes stéréoisomères de l'orthométhylbenzaldéhyde, pour lesquelles j'ai constaté une stéréomutation réversible.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

##### A. — Mesures d'absorption.

Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées sur les solutions alcooliques des substances étudiées aux concentrations de N/100, N/1.000 et N/10.000.

(1) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et HOCH, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, 5, 993.

Les courbes d'absorption ont été tracées en portant en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption et en abscisses les fréquences (avec indications des longueurs d'ondes correspondantes).

### 1. Spectres d'absorption des aldoximes.

(Ar.CH=N.OH)

Nous avons mesuré l'absorption des méthylbenzaldoximes (*o*, *m*, *p*) et des méthoxybenzaldoximes (*o*, *m*, *p*).

La figure 1 contient les courbes d'absorption des oximes de

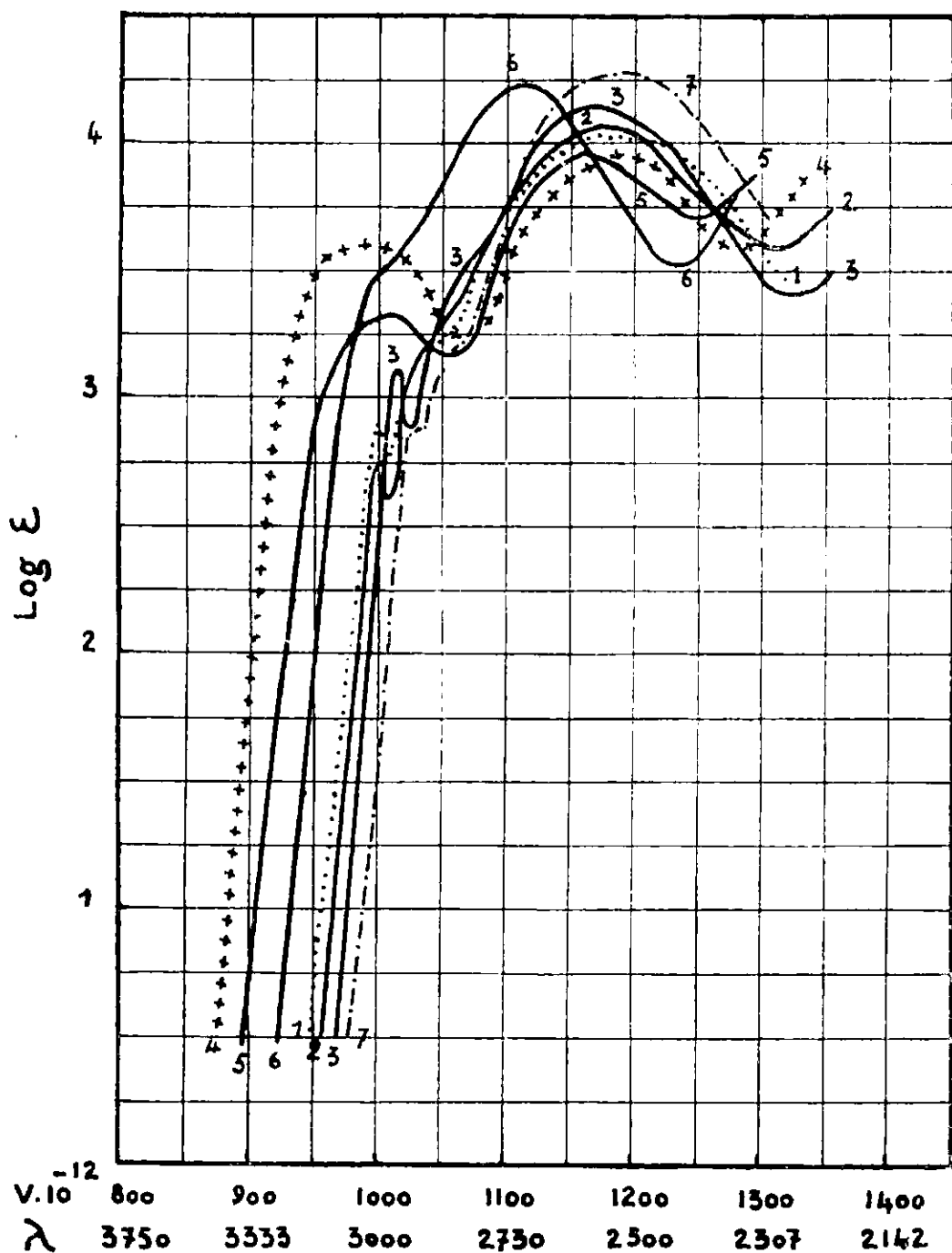


Fig. 1

l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3) et du benzaldéhyde (courbe 7) (\*).

Si l'on examine ces courbes, on constate que l'introduction d'un groupe  $\text{CH}_3$  sur le noyau benzénique provoque un faible déplacement de l'absorption vers le visible sans que la forme des bandes subisse de changement appréciable, ce qui est l'effet normal d'une telle substitution (2). Les courbes d'absorption de ces oximes se déplacent vers l'ultra-violet et dans l'ordre :

*o*-méthylbenzaldoxime, *m*-méthylbenzaldoxime, *p*-méthylbenzaldoxime.

Sur cette même figure se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthoxybenzaldoxime (courbe 4), de la *m*-méthoxybenzaldoxime (courbe 5), et de la *p*-méthoxybenzaldoxime (courbe 6).

La substitution d'un groupe  $\text{CH}_3\text{O}$  à un H du noyau provoque également un effet bathochrome, mais plus important que dans le cas du groupe  $\text{CH}_3$ . De plus, la forme des bandes du dérivé par-méthoxylé est notablement différente de celle de ses isomères.

## II. Spectres d'absorption des cétoximes.



Nous avons étudié les méthylpropiophénone-oximes (*o*, *m*, et *p*) et les méthoxypropiophénone-oximes (*o*, *m* et *p*).

Sur la figure II se trouvent tracées les courbes de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (P. F. 48°, courbe 1; P. F. 83°, courbe 2), de la *m*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 3), de la *p*-méthylpropiophénone-oxime (courbe 4), de l'*o*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 5), de la *m*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 6), de la *p*-méthoxypropiophénone-oxime (courbe 7) et de la propiophénone-oxime (courbe 8).

De façon générale, si l'on compare l'absorption d'une aldoxime à celle de la cétoxime qui en dérive par remplacement d'un radical  $\text{C}_2\text{H}_5$  à l'H fixé sur le carbone faisant partie du groupe fonctionnel, on observe que la courbe d'absorption de la cétoxime se trouve plus loin du visible que celle de l'aldoxime. Cette variation d'absorption est analogue à celle qui se manifeste dans le cas du styrène et de ses dérivés alcoylés (3).

Sauf en ce qui regarde l'*o*-méthylpropiophénone-oxime (qui existe sous les deux formes stéréoisomères fondant respectivement à 48° et 83°) la substitution sur le noyau d'un H par un groupe  $\text{C}_2\text{H}_5$  et  $\text{CH}_3\text{O}$  a comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le visible. Cet effet bathochrome est, comme dans la série des aldoximes, plus important pour les dérivés méthoxylés.

(\*) Les spectres des oximes et *O*-benzyl-oximes du benzaldéhyde et de la propiophénone ont été empruntés à M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS et M. HOCH (1).

(2) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1936, 3, 732.

(3) M<sup>me</sup> RAMART-LUCAS, *C. R.*, 1934, 198, 267.

La forme P. F. 83° de l'*o*-méthylpropiophénone-oxime diffère relativement peu de la forme stéréoisomère P. F. 48° de la même oxime en ce qui concerne leurs spectres d'absorption. Cette différence consiste surtout en ce que la courbe d'absorption de l'isomère fondant à 48° se trouve située plus près du visible et possède une intensité plus grande que l'isomère fondant à 83°, la forme des bandes étant sensiblement la même, en accord avec les constatations déjà faites sur la différence de couleur des stéréoisomères.

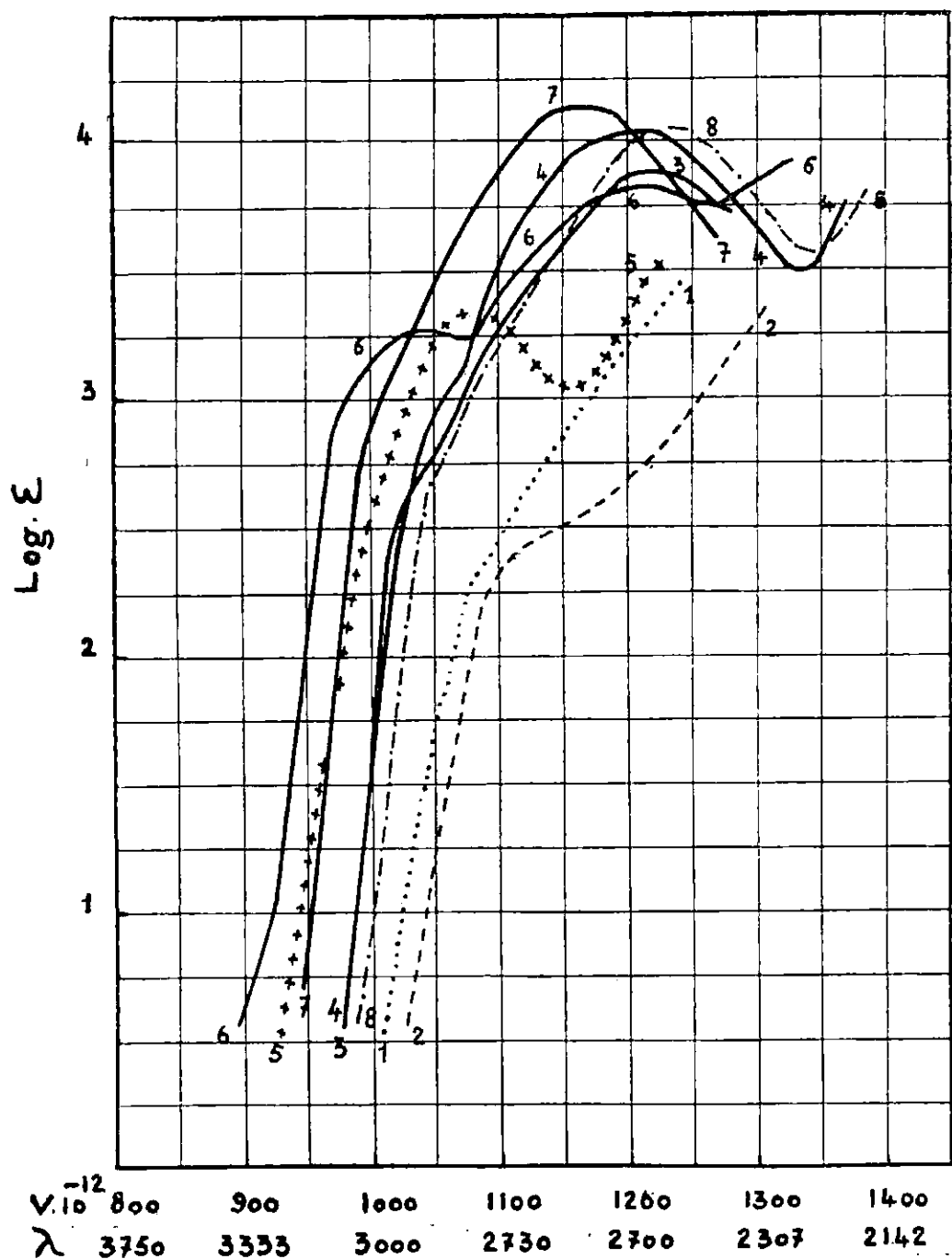


Fig. II

### III. Spectres d'absorption des dérivés des oximes.

[Ar. CH=N.O.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; Ar.(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)C=N.O.CH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]

Les oximes O-benzylées des substances suivantes ont été étudiées : méthylbenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthoxybenzaldéhydes (*o*, *m* et *p*), méthylpropiophénones (*o*, *m* et *p*), et méthoxypropiophénones (*o*, *m* et *p*).

La figure III contient les courbes des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylbenzaldéhyde (courbe 1), du *m*-méthylbenzaldéhyde (courbe 2), du *p*-méthylbenzaldéhyde (courbe 3), de l'*o*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 4), du *m*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 5),

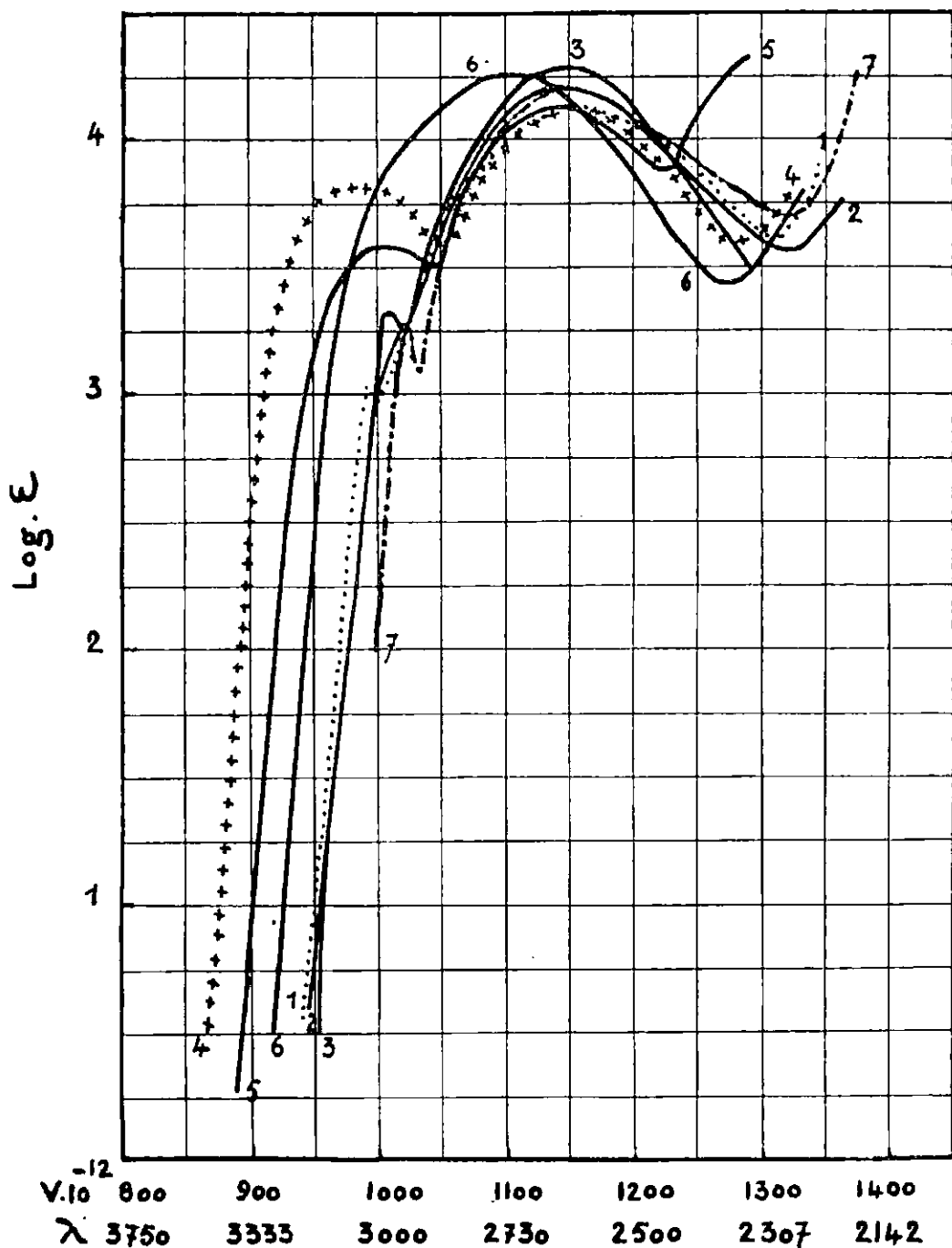


Fig. III

du *p*-méthoxybenzaldéhyde (courbe 6) et du benzaldéhyde (courbe 7).

La figure IV contient les courbes d'absorption des oximes O-benzylées de l'*o*-méthylpropiophénone (courbe 1), de la *m*-méthylpropiophénone (courbe 2), de la *p*-méthylpropiophénone (courbe 3), de l'*o*-méthoxypropiophénone (courbe 4), de la *m*-méthoxypropiophénone (courbe 5), de la *p*-méthoxypropiophénone (courbe 6) et de la propiophénone (courbe 7).

L'étude spectrale de ces dérivés O-benzylés des oximes montre que la substitution de l'H du OH du groupe  $C=N.OH$  par le radical benzyle est accompagnée d'un faible déplacement des bandes

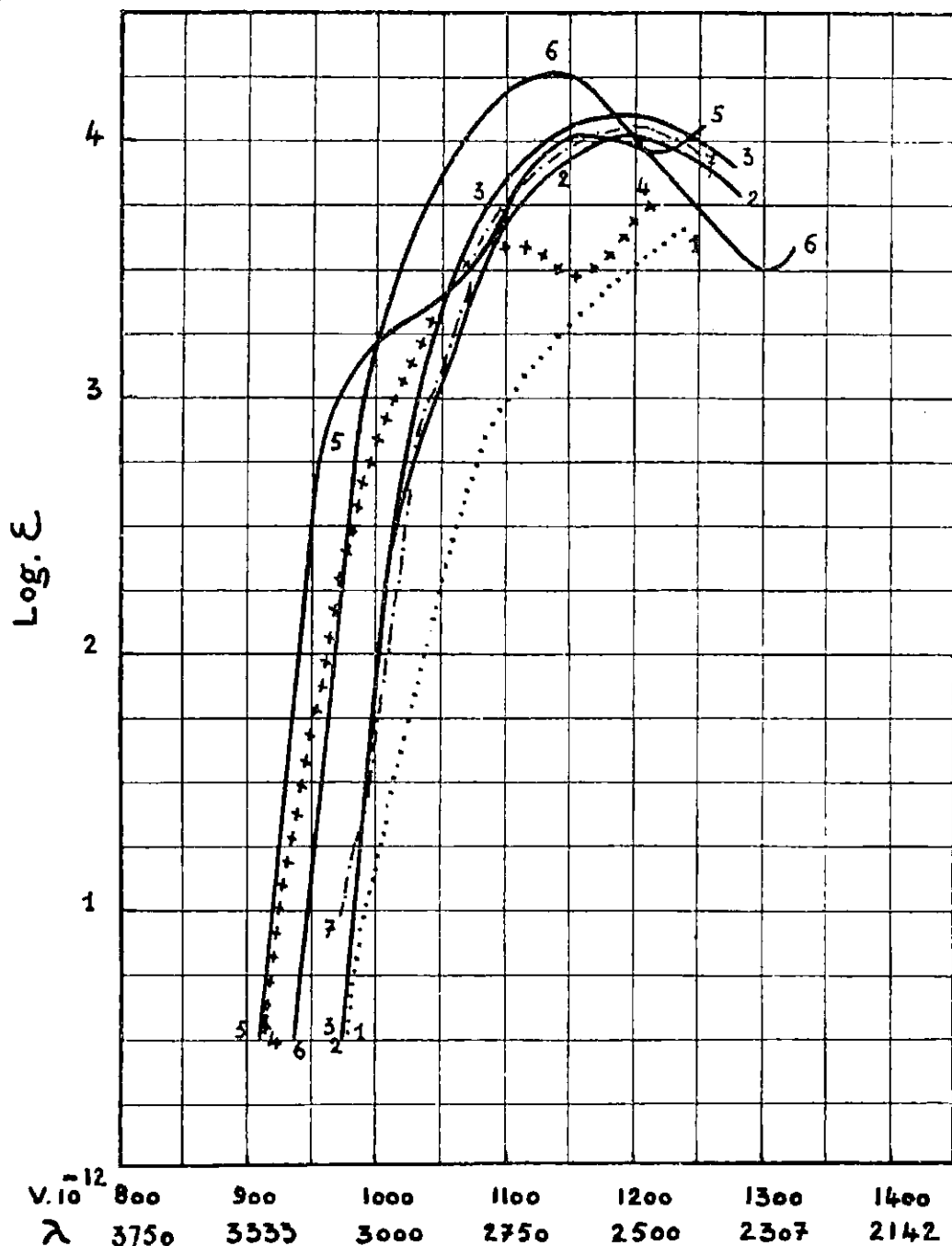


Fig. IV



d'absorption vers le visible et d'une légère augmentation du coefficient d'absorption sans que la forme des courbes d'absorption soit changée.

IV. *Spectres d'absorption des N-Benzyl-arylaldimines.*  
(Ar. CH=N. CH<sub>2</sub>. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Afin d'étudier l'influence, au point de vue de l'absorption, de la substitution de l'H lié à l'azote du groupe =C=NII par un OH ou un NH<sub>2</sub>, je devais préparer à l'état optiquement pur les imines des corps carbonylés étudiés précédemment. Mais l'obtention de ces

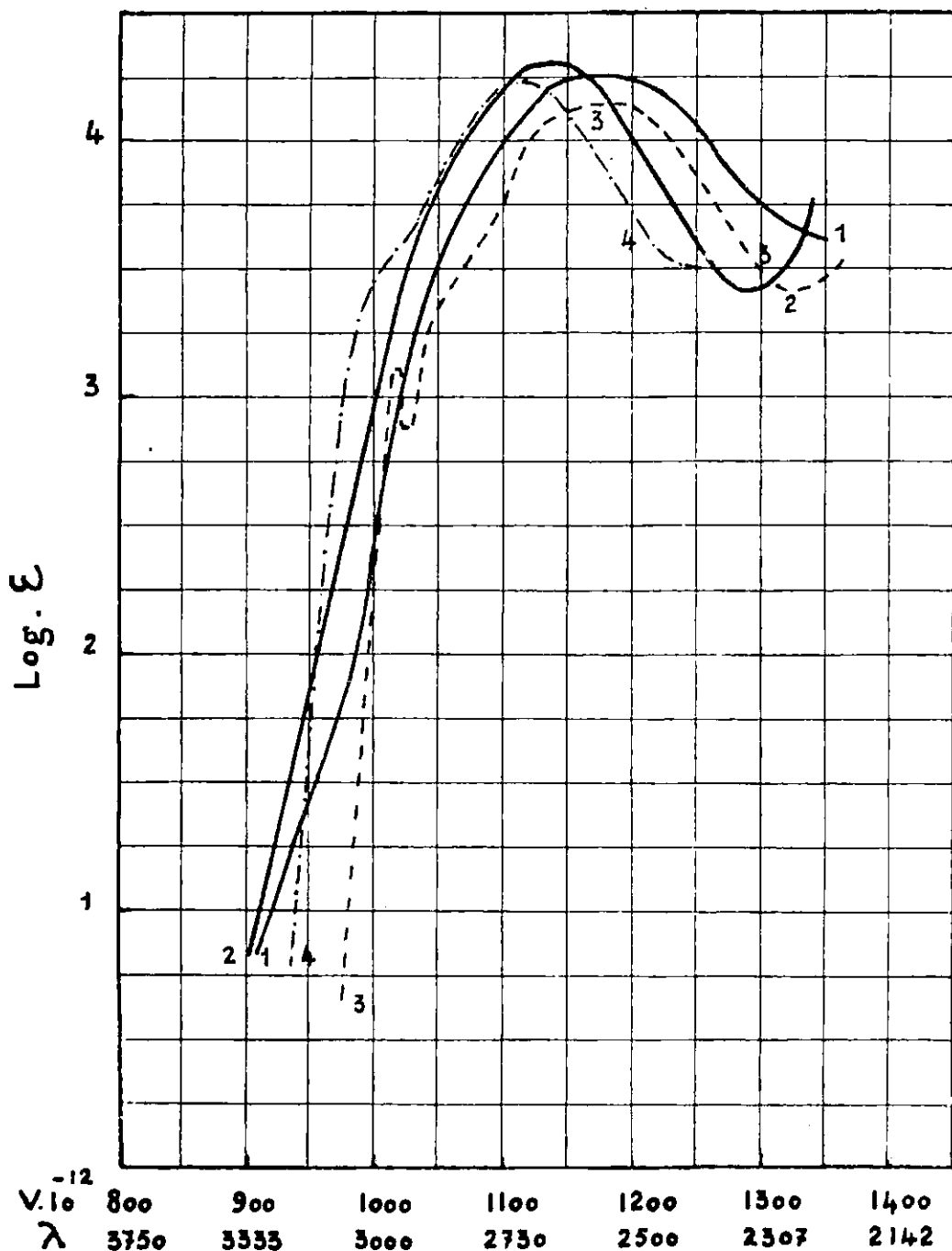


Fig. V

imines à l'état optiquement pur étant difficile, j'ai dû les remplacer par leurs dérivés benzylés plus stables et plus faciles à purifier.

J'ai mesuré l'absorption des N-benzyl-imines du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 1) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (figure V, courbe 2). En comparant ces courbes avec celles des oximes du *p*-méthylbenzaldéhyde (figure V, courbe 3) et du *p*-méthoxybenzaldéhyde (figure V, courbe 4), on constate que les oximes et les N-benzyl-imines d'un même aldéhyde absorbent dans la même région spectrale et que la forme de leurs courbes présente une

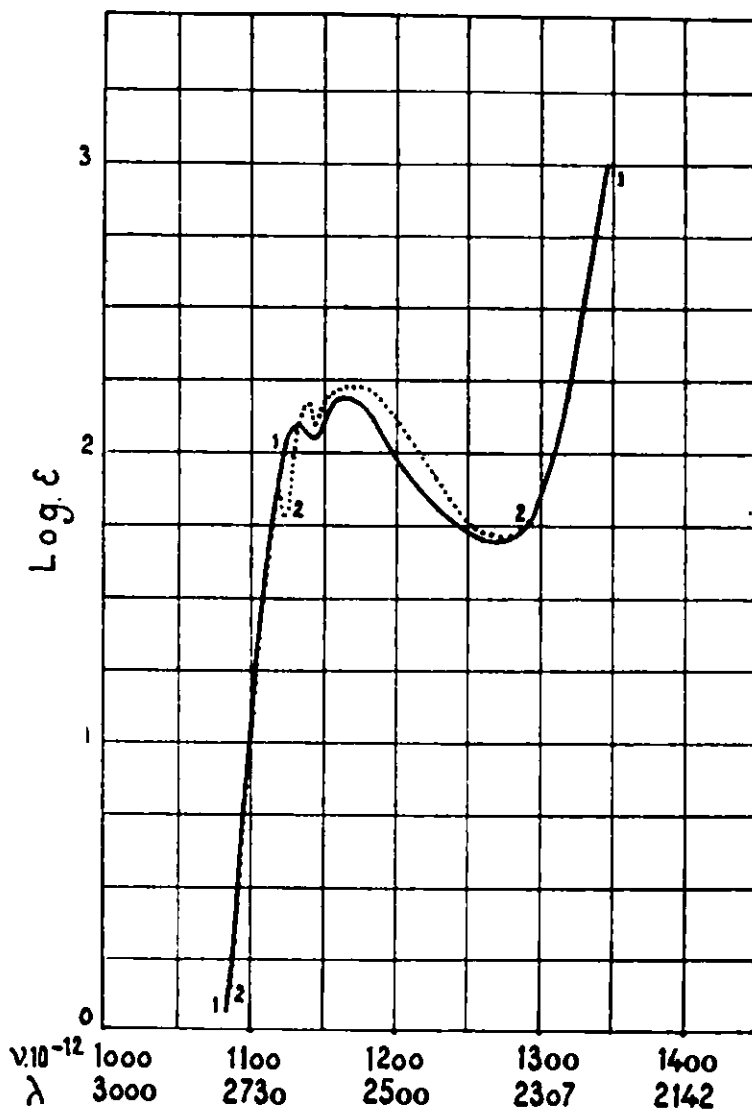


Fig. VI

certaine analogie, comme il était à prévoir d'après l'analogie des courbes d'absorption de la benzylamine (figure VI, courbe 1) et de l'O-benzyl-hydroxylamine (figure VI, courbe 2).

B. — *Séréomutations photochimiques des oximes et de leurs dérivés.*

C. — *Préparation et purification des substances.*

Se reporter au Mémoire paru dans ce tome. *Bull. Soc. Chim.*, 1941, 8, 46.

(Laboratoire de Chimie Organique à la Sorbonne.)

# LA CONTRIBUTION DU DEUTÉRIUM A LA CHIMIE ORGANIQUE

Conférence faite devant la Société Chimique de France,  
le 24 Janvier 1941,

par **M. E. DARMOIS**

Professeur à la Sorbonne.

---

Le deutérium (D), isotope lourd de l'hydrogène, a été découvert en 1932. Il avait déjà été beaucoup étudié quand j'ai fait devant la Société Chimique une conférence sur ce sujet le 12 avril 1935 [1]. Dans la bibliographie de cette conférence, j'ai cité environ 150 références. Aujourd'hui (1941) c'est environ 1000 qu'il faudrait citer. C'est pourquoi j'ai limité la présente conférence au rôle du deutérium en chimie organique et plus spécialement aux vues nouvelles ou aux confirmations qu'il a permis d'apporter dans ce domaine.

## 1. *Préparation des composés du deutérium.*

On se sert le plus souvent de l'eau lourde ( $D_2O$ ); on se reportera à [1] pour ses propriétés physiques. Par électrolyse, ou à l'aide d'un métal oxydable, généralement Na, on en extrait le deutérium, qui peut être débarrassé de l'hydrogène léger (noté H) par diffusion à travers Pd. Les préparations sont celles des composés hydrogénés, mais choisies de façon à être autant que possible quantitatives; cette condition est importante pour éviter les purifications, très difficiles à effectuer sur de faibles quantités de matière. Nous donnerons quelques exemples de ces préparations, en détaillant un peu seulement la première.

**Carbures.** —  $CH_3D$  a été préparé en assez grande quantité (40 l.) par Childs et Jahn [2]; on décompose  $CH_3MgI$  par  $D_2O$ ; le réactif de Grignard est préparé dans l'éther diamylique; ou le dilue avec du dioxane et  $D_2O$  aussi pour avoir un précipité très dispersé, sinon il entraîne  $D_2O$  en quantité importante. Le méthane  $CH_3D$  se dégage régulièrement; le rendement est au moins 70 0/0. On purifie par liquéfaction, solidification et pompage sur le solide. La densité normale du gaz est  $0,763 \pm 0,001$ ; celle de  $ClH_4$  préparé dans les mêmes conditions avec  $H_2O$  est  $0,720 \pm 0,001$ .

La préparation par les magnésiens et  $D_2O$  a servi pour les carbures assez compliqués.  $CD_4$  s'obtient par  $D_2O$  et le carbure d'Al;  $C_2D_2$  par  $D_2O$  et le carbure de Ca;  $C_2D_6$  par fixation de  $D_2$  sur  $C_2H_2$  ou par la synthèse de Kolbe.  $CD_3H$  n'a pu être obtenu pur jusqu'ici.

*Dérivés halogénés.* — Obtenus par substitutions ou additions, comme  $C_2D_2Cl_4$ . Des réactions d'échange fonctionnent aussi; par exemple le chloral dans  $D_2O$  donne  $CCl_3.CDO$  sur lequel on fait agir, vers  $0^\circ$ ,  $NaOD$  dans  $D_2O$ ; on obtient  $CDCl_3$ . Idem pour  $CDBr_3$ .

*Amines.* — Elles sont obtenues généralement par réactions d'échange; on a ainsi préparé  $CH_3ND_2$ ,  $CD_3.ND_2$ , etc. et leurs chlorhydrates par union avec  $DCl$ .

*Alcools.* —  $CH_3OD$  par le méthylate de  $Mg$  et  $D_2O$ ;  $C_2H_5OD$  de même. La fermentation alcoolique du sucre dans  $D_2O$  donne  $CH_2D.CD_3OD$ . L'hydrogénation de certains alcools non saturés « légers » donne des corps contenant  $D$ .

*Aldéhydes.* —  $CD_3.CDO$  par  $C_2D_2$  et  $D_2O$ , ou par  $C_2D_2$  dans une solution de  $PO_4H_3$  dans  $D_2O$  (catalyse par  $SO_4Hg$ ).

*Cétones.* — Par échange en milieu alcalin, on obtient  $CH_2D.CO$ .  $CH_2D$  et des corps analogues.

*Acides.* — La préparation des acides est l'un des sujets les plus travaillés. Le mémoire qui a montré le chemin est celui de C. L. Wilson [3] sur l'acide malonique lourd  $COOD-CD_2.COOD$  qui s'obtient par  $C_3O_2$  et  $D_2O$ . La perte de  $CO_2$  conduit à  $CD_3.COOD$ ;  $HCl$  agissant sur celui-ci donne  $CD_3COOH$ ;  $CH_3COOD$  s'obtient par  $CH_3COOAg$  et  $DCl$ .

Les acides propioniques proviennent : 1° de  $CH_3.CH(COOH)_2$  qui donne  $CH_3.CD(COOD)_2$  par échange dans  $D_2O$ ; la perte de  $CO_2$  conduit à  $CH_3.CD_2.COOD$ ; 2° de  $CD_3.COOK$  dont l'électrolyse en présence de  $KOOC.CH_2.COOC_2H_5$  donne  $CD_3.CH_2.COOC_2H_5$ , etc.

Dans les acides succiniques on connaît  $DOOC.CD_2CD_2.COOD$ ,  $HOOC.CD_2.CD_2.COOH$ , leurs anhydrides.

*Série aromatique.* — On a fait beaucoup d'essais pour obtenir  $C_6D_6$ ; signalons l'échange de  $C_6H_6$  avec  $SO_4D_2$  à 50 0/0, la décomposition de  $C_6(COO)_6Ca_3$  par  $Ca(OD)_2$ . Divers procédés ont permis de préparer les isomères mono, di, tri « deutérisés ». La polymérisation de  $C_2D_2$  donne  $C_6D_6$  et d'autres produits comme  $(CD_3.C_6D_5$ ,  $C_{10}D_8$ , etc. L'hydrogène (N) du pyrrol s'échange dans  $D_2O$ , donnant  $C_4H_4DN$ ; dans  $D_2O$  très acide, l'échange donne  $C_4D_5N$ .

L'industrie (Norvégienne hydraulique par ex.) fournit directement certains produits :  $D_2O$ ,  $SO_4D_2$ ,  $NaOD$ ,  $C_6D_6$ ,  $O(C_2D_5)_2$ , même de la paraffine lourde, etc.

*Corps actifs.* Un grand nombre d'auteurs ont essayé de mettre en évidence un carbone asymétrique du type  $R_1-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{D}{|}}{C}}-R_2$ ; on

trouvera un résumé de tous ces travaux dans un article récent de Duveen et Willems [4]. Il semble que le carbone en question n'est pas asymétrique, au degré de précision des mesures polarimétriques, ce qui prouve que ce n'est pas la masse de l'atome qui crée l'asymétrie, mais probablement les liaisons électroniques.

## II. Méthodes de dosage du deutérium.

J'en ai donné le principe dans ma conférence de 1935. On a renoncé actuellement aux méthodes de dosage du début : spectroscopie ordinaire, spectroscopie de masses sur les gaz. Pour ce qui concerne la chimie organique, on a généralement à doser D, soit dans une eau provenant d'une combustion par exemple, soit dans un gaz. Pour l'eau on emploie encore de temps à autre la méthode du flotteur ; de préférence on utilise la conductibilité calorifique de la vapeur d'eau à basse pression. La figure 1 représente la mise en œuvre de cette méthode d'après Harteck [5]. Le fil de Pt a  $3\ \mu$  de diamètre et 4 cm. de long ; il est chauffé vers  $150^\circ\text{C}$  et rayonne à travers la vapeur d'eau vers un bain à  $0^\circ$ . L'eau à étudier est condensée à  $-21^\circ\text{C}$  ; cette température est maintenue grâce à un bloc d'aluminium entouré du mélange eutectique glace-ClNa. Ce mélange a été obtenu en plongeant d'abord le bloc dans l'air liquide, puis dans une solution saturée de ClNa dans l'eau.

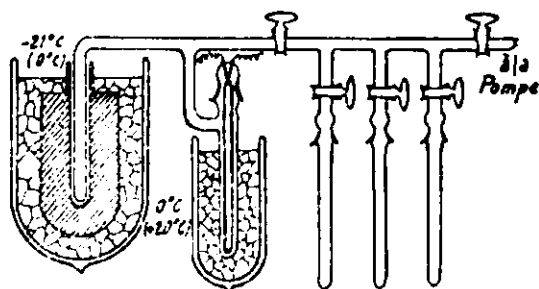


Fig. 1

Dosage de D par la méthode de Harteck.

La pression de vapeur de la glace légère est 0,701 mm. à  $-21^\circ\text{C}$  ; celle de la glace lourde est 0,57 mm. Le chauffage du fil dure 1 à 2 minutes ; on mesure ensuite sa résistance ; on peut ainsi toutes les 3 minutes environ faire une mesure. Pour 15 0/0 de D, la variation de R est environ 2 ohms et se mesure à 0,01 ohm près. Pour des concentrations de 2 à 3 0/0 en D, la précision est facilement de 0,1 0/0 en valeur absolue.

Pour les analyses de gaz, on emploie également la conductibilité calorifique. Bolland et Melville ont décrit [6] une jauge permettant l'analyse de quantités de l'ordre de  $0,2\text{ cm}^3$ . Le filament peut être en tungstène (fil de 0,05 mm. de diamètre en spirale de 0,7 mm., longueur 20 mm.) ; on le loge dans un capillaire. La résistance est de l'ordre de 20 ohms vers  $150^\circ\text{C}$  ; elle change de près de 2 ohms quand on remplace  $\text{H}_2$  pur par  $\text{D}_2$  pur. Les résultats ne sont pas les mêmes, pour un même pourcentage de D, si le mélange est formé de  $\text{H}_2$  et  $\text{D}_2$  purs, ou du mélange en équilibre suivant l'équation  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ . Twigg [7] a déduit de ce fait une mesure de la fraction en équilibre.

III. *Structure du benzène.*

Un des exemples les plus frappants de la contribution apportée par le deutérium aux connaissances de chimie organique est le grand travail d'ensemble accompli par Ingold et ses collaborateurs sur la structure du benzène [8]. Depuis l'apparition de la mécanique ondulatoire, des travaux divers dus à Pauling, E. Hückel, Ingold, etc. ont permis d'expliquer la stabilité particulière du noyau benzénique et de la relier en particulier à l'existence des 6 électrons « en trop » d'après la théorie élémentaire de la valence. Mais ces travaux sont beaucoup trop théoriques et une étude expérimentale s'imposait. C'est celle qu'ont accomplie Ingold et ses collaborateurs, en employant surtout les spectres infra-rouge et Raman. A ce propos il nous semble intéressant de revenir sur ces deux sortes de spectres.

a) Quand un faisceau lumineux traverse une molécule, le champ électrique lumineux fait osciller les électrons par rapport aux noyaux qui restent sensiblement fixes, donc provoque une variation périodique du moment dipolaire. Si la molécule a une vibration naturelle (propre) qui implique une telle variation, et si la fréquence de la lumière coïncide avec cette fréquence propre, la molécule empruntera de l'énergie au faisceau; il y aura excitation d'une bande d'absorption. Il s'ensuit que, *seules les vibrations qui impliquent une variation du moment dipolaire s'inscriront dans le spectre infra-rouge.*

b) La lumière diffusée par un corps est produite par des oscillations forcées de ses électrons; elle a donc généralement la période de la lumière excitatrice; c'est le cas quand la molécule est stationnaire. Mais si la molécule exécute une vibration, de fréquence relativement basse, qui implique une variation de l'élasticité électrique interne (polarisabilité), l'amplitude de l'oscillation forcée doit subir des fluctuations. La fréquence propre moléculaire apparaîtra ainsi comme une sorte de battement, différence de 2 termes harmoniques. *Seules seront donc actives en Raman les vibrations qui impliquent une variation périodique de la polarisabilité.*

Supposons alors pour simplifier une molécule linéaire, comme  $\text{CO}_2$  (fig. 2); l'atome C coïncide sensiblement avec le centre de

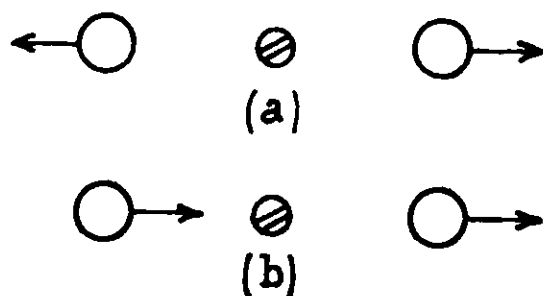


*Fig. 2*

(a) Vibration symétrique : moment dipolaire constant. Rien en I. R.

(b) Vibration antisymétrique : polarisabilité constante. Rien en Raman.

gravité du système, même en vibration. Considérons d'abord la vibration symétrique (*fig. 2.a*) ; le centre de gravité des charges + et celui des charges - sont fixes, d'où aucune variation du moment dipolaire, donc rien dans l'infra-rouge. Prenons ensuite la vibration antisymétrique (*fig. 2.b*), elle conserve au total les forces élastiques internes, donc rien en Raman. Nous admettrons que ces résultats se généralisent pour les vibrations d'ensemble à 3 dimensions des molécules plus complexes.

Quand une molécule possède un centre de symétrie, toute vibration harmonique est symétrique ou antisymétrique par rapport au centre, donc toute vibration doit être exclue de l'un ou de l'autre spectre. *Si on voit apparaître une même vibration dans les deux spectres, c'est qu'il n'y a pas de centre de symétrie.* Or, les mesures antérieures sur le benzène  $C_6H_6$  donnaient 12 fréquences communes, d'où on avait conclu que le modèle plan hexagonal était faux.

Ingold a d'abord pensé qu'une coïncidence pouvait être réelle ou fortuite, ce dernier cas correspondant à deux vibrations diffé-

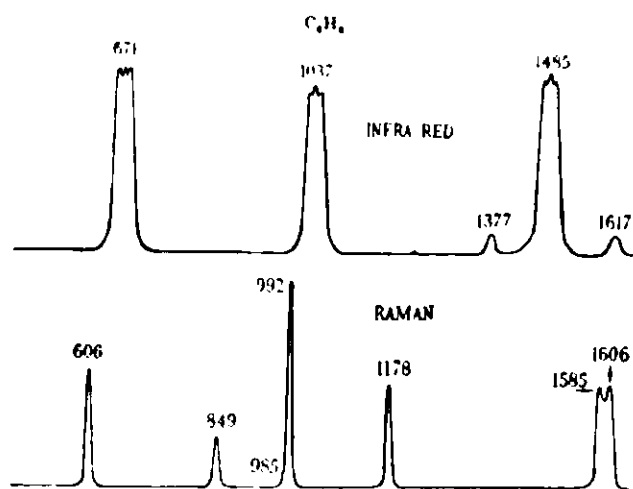


Fig. 3 (a).

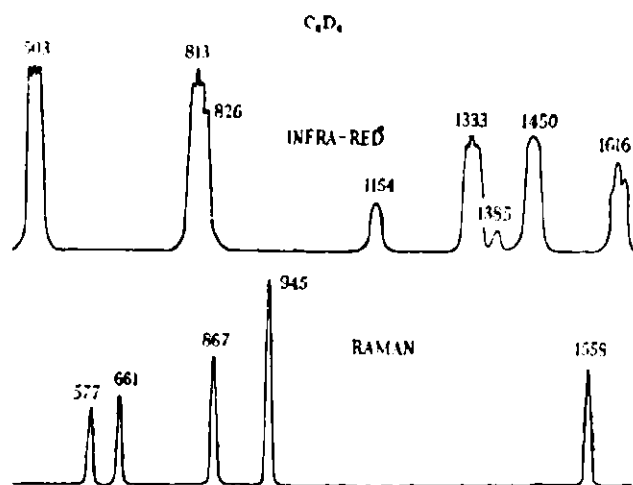
Spectres Raman et I. R. de  $C_6H_6$  vapeur.

Fig. 3 (b).

Spectres Raman et I. R. de  $C_6D_6$  vapeur.

rentes ayant par hasard la même fréquence. On examinera alors en même temps  $C_6H_6$  et  $C_6D_6$ ; s'il s'agit de la même vibration, le déplacement isotopique de fréquence sera le même, la coïncidence se conservera en passant de  $C_6H_6$  à  $C_6D_6$ ; sinon les deux fréquences se sépareront. Les expériences ont été faites avec les vapeurs des deux produits et, résultat imprévu, on n'a trouvé aucune coïncidence entre l'I. R. et le Raman, ni pour  $C_6H_6$ , ni pour  $C_6D_6$ . Les figures 3 (a et b) reproduisent les dessins des enregistrements microphotométriques. Les deux spectres ont été aussi photographiés pour les corps à l'état liquide; la figure 4 reproduit seulement les enregistrements pour  $C_6H_6$  et on y voit quelques coïncidences, dues probablement aux déformations du modèle plan par action des molécules voisines. Cela prouve que les coïncidences observées antérieurement provenaient probablement de films liquides formés sur les glaces terminales. Il est facile de montrer que des coïncidences se produisent dès qu'on supprime le centre de symétrie de la molécule; c'est ce que montre la *fig. 5* relative

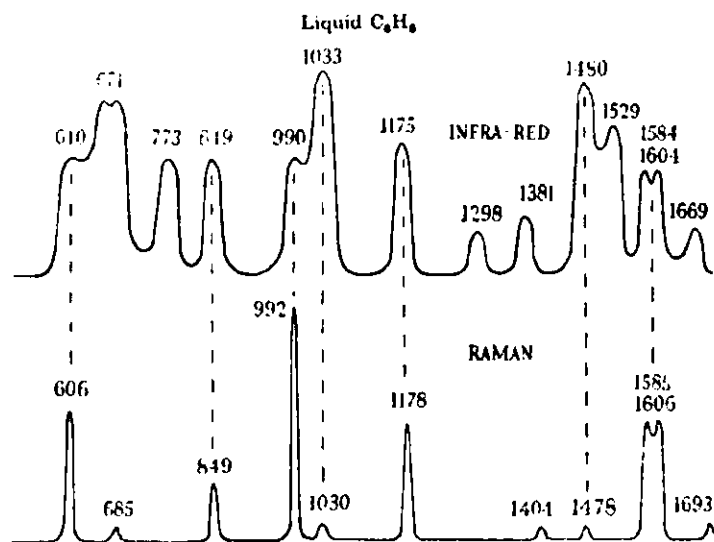


Fig. 4.

Spectres Raman et I. R. de  $C_6H_6$  liquide.

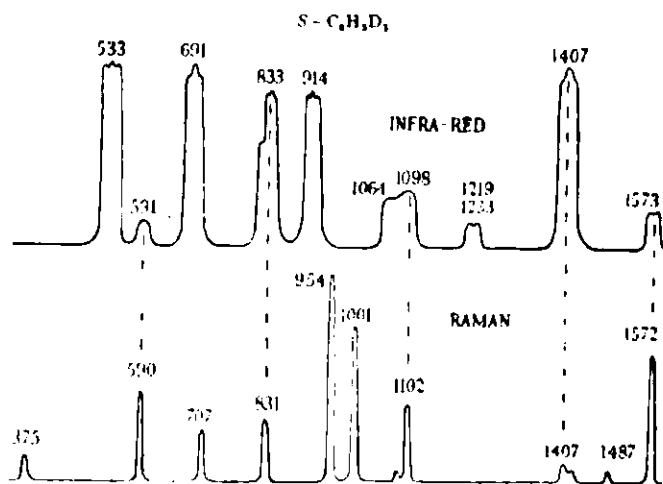


Fig. 5.

Spectres Raman et I. R. de  $C_6H_5D_3$  1.3.5 vapeur.



aux spectres relevés sur la vapeur du trideutérobenzène-1.3.5. Il est ainsi démontré que  $C_6H_6$  ou  $C_6D_6$  peuvent avoir un centre de symétrie.

On essaie ensuite de trouver un modèle de molécule qui rende compte de toutes les particularités des spectres observés; on pourra lire chez Ingold les tâtonnements qui ont permis d'exclure tous les modèles, sauf le modèle plan, à centre de symétrie, avec un axe sénnaire. En supposant ce modèle adopté, 20 formes de vibrations fondamentales sont possibles; elles sont données par la figure 6 où les flèches désignent des vibrations dans le plan de

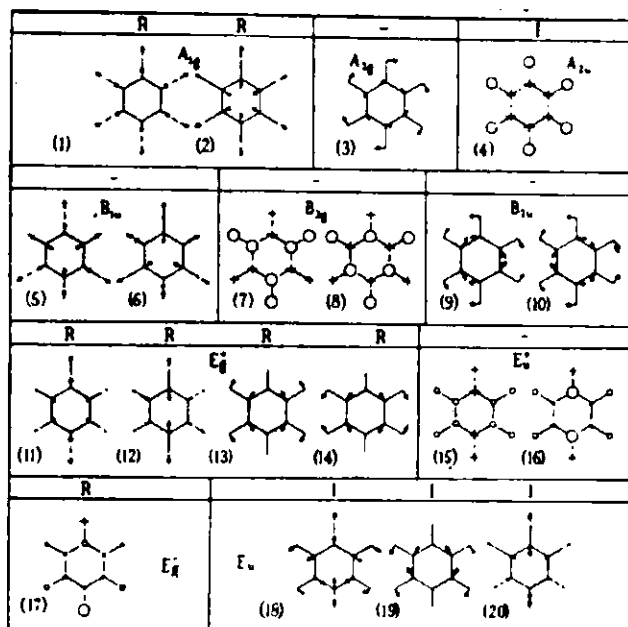


Fig. 6.

Modèle de vibrations pour  $C_6H_6$  de symétrie  $D_{6h}$ .

la molécule, les ronds et les croix des vibrations perpendiculaires à ce plan. Sur cette figure, les éléments de symétrie des diverses vibrations décroissent en nombre du haut en bas; les marques I et R désignent les vibrations actives en I. R. et Raman; il doit y avoir 11 vibrations actives (7 R et 4 I).

Un travail important a consisté ensuite à attribuer aux différentes formes de vibrations les différentes fréquences observées. On a fait beaucoup usage dans ce but de la « règle des produits » trouvée par Teller dans le cas de l'eau, démontrée d'une façon générale par Ingold et son équipe [9] et indépendamment par Redlich [10] (\*). Cette règle donne une relation entre les fréquences

(\*) Cette règle s'écrit :

$$\pi \left( \frac{\nu'}{\nu} \right)^2 = \pi \left( \frac{m''p}{m'p} \right)^{n_N}.$$

Les indices ' et '' se rapportent aux deux isotopes; le produit de gauche est étendu à toutes les fréquences  $\nu_N$  de la classe N, en comptant pour nue toute vibration dégénérée; le produit de droite contient les masses des  $p$  « sortes d'atomes »;  $n_N$  est le nombre des vibrations ressortant à la  $p^{\text{e}}$  sorte. N'interviennent à droite que les atomes dont la masse change par la substitution.

de vibrations de deux molécules isotopes; y figurent seulement les masses et leur répartition spatiale, et non les forces. Si le benzène possède la symétrie  $D_{6h}$ , les 20 vibrations doivent rentrer dans 10 classes pour chacune desquelles la règle donne une relation; on a donc 10 relations entre les fréquences de  $C_6H_6$  et  $C_6D_6$ . La règle permet alors d'attribuer les fréquences observées aux diverses classes de symétrie en calculant le produit  $\pi$  pour les diverses classes et s'arrangeant pour que le calcul et l'expérience coïncident. C'est de cette façon qu'on a obtenu les attributions du tableau I :

TABLEAU I.

| Active en | Classe   | $\nu(C_6H_6)$      | $\nu(C_6D_6)$     | $\pi$ trouvé | $\pi$ calculé |
|-----------|----------|--------------------|-------------------|--------------|---------------|
| Raman     | Arg      | 992, 3062          | 945, 2292         | 1,96         | 1,99          |
|           | $E_g^+$  | 606, 1596          | 577, 1559         | 3,88         | 4,00          |
|           |          | 1178, 3047         | 867, 2264         |              |               |
|           | $E_g^-$  | 849                | 681               | 1,64         | 1,66          |
| I. R.     | $A_{2u}$ | 671                | 503               | 1,80         | 1,85          |
|           | $E_u^-$  | 1485, 1037<br>3080 | 1333, 813<br>2204 | 3,65         | 3,72          |

Les différences entre le calcul et l'expérience tiennent essentiellement à l'anharmonicité des vibrations fondamentales. Les faibles déplacements isotopiques, comme 606-577, intéressent des vibrations où les CH interviennent ( $CH=13$ ,  $CD=14$ ); les forts déplacements tels que 3047-2264 se rapportent à des vibrations des H ( $H=1$ ,  $D=2$ ). Cette attribution qui n'est possible que d'une façon unique suffirait à la rigueur pour établir le modèle plan.

Ingold et son équipe ont étudié en outre les spectres de fluorescence obtenus en excitant la vapeur par la radiation 2537 Å du mercure; les spectres sont assez compliqués; on y retrouve des combinaisons des vibrations déjà obtenues, en même temps que des indications sur les 9 vibrations manquantes. Une vérification intéressante consiste à obtenir les spectres I. R. et Raman de benzènes partiellement deutérés pour lesquels on a détruit certains éléments de symétrie de façon à faire apparaître certaines raies ou bandes d'abord « interdites ». Quand ces substitutions peuvent être faites dans plus d'un benzène, on mesure les glissements isotopiques. La figure 7, tirée d'Ingold, donne les résultats pour la

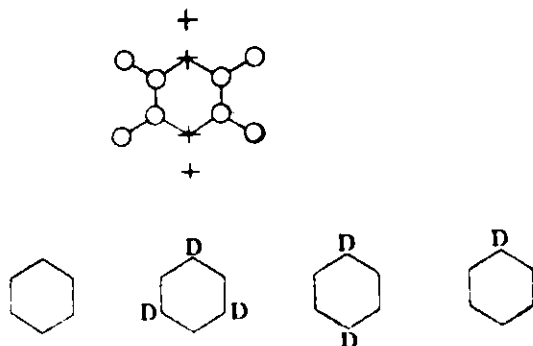


Fig. 7.

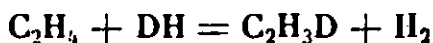
| Raman          | Interdite | Permise   | Interdite | Permise (double) |
|----------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| I. R.          | "         | Interdite | Permise   | "                |
| Fréq. observée | —         | 375       | 383       | 382-398          |

vibration dont le symbole est reproduit au-dessus (n° 15 de la figure 6 — vibration « papillon »); sa fréquence dans  $C_6H_6$  est nécessairement  $398\text{ cm}^{-1}$ . L'inexistence de cette vibration en I. R. et Raman dans  $C_6H_6$  suffirait à elle seule, jointe aux non-coïncidences, à justifier le modèle adopté.

Quelles forces maintiennent le modèle assemblé? On a vu qu'elles n'interviennent pas dans la « règle des produits ». Jusqu'ici cette partie du programme d'ingold est peu avancée.

#### IV. *Echanges hydrogène-deutérium.*

Dans la conférence de 1935, j'ai signalé que les frères Farkas et Rideal (1934) ont trouvé que, sur le nickel, l'hydrogénation de l'éthylène est accompagnée de l'échange :



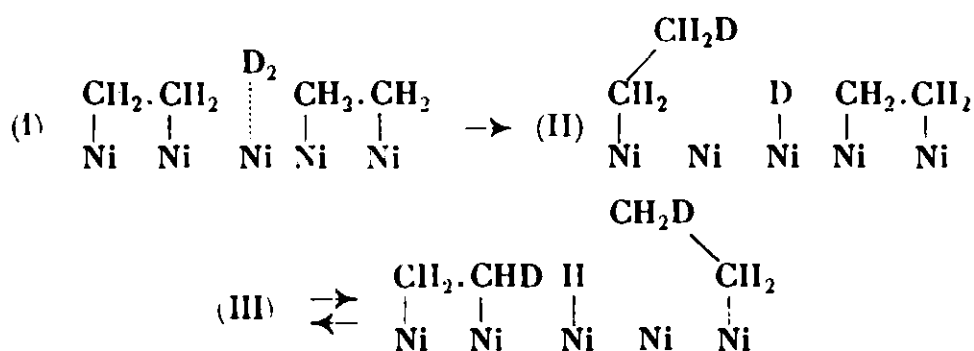
On a montré que cet échange est assez général; il a évidemment lieu avec  $H_2$ , mais il était passé inaperçu. Divers auteurs ont étudié depuis 1935, d'une part l'hydrogénation, d'autre part l'échange, sur divers catalyseurs. Nous prendrons comme exemples les travaux de A. et L. Farkas d'une part [11], de Twigg et Rideal d'autre part [12].

Les Farkas ont eu l'idée d'étudier sur le même catalyseur la conversion du parahydrogène, puis l'interaction de  $C_2H_4$  et du parahydrogène. On sait que le parahydrogène, forme moléculaire de l'hydrogène stable aux basses températures, se convertit en le mélange ortho-para aux températures ordinaires et que cette conversion exige un passage par la forme atomique. Le para adsorbé sur Ni évapore des atomes qui se recombinent en phase gazeuse, les molécules reviennent s'adsorber ensuite. Or, en l'absence de  $C_2H_4$ , la conversion du  $pH_2$  est rapide; en présence de  $C_2H_4$ , elle est fortement ralentie alors que l'hydrogénation a lieu. On est forcé d'admettre que la molécule de  $H_2$  est prise par  $C_2H_4$  avant évaporation de ses atomes c'est-à-dire *qu'il y a addition simultanée des 2 atomes H d'une molécule*. Ce résultat avait déjà été énoncé par Vavon dans un autre cas [13]; comparant l'hydrogénation par le gaz sur platine à l'hydrogénation par l'hydrogène naissant, à propos des doubles liaisons conjuguées, Vavon avait été conduit à admettre la fixation d' $H_2$  moléculaire (molécule déformée sur le catalyseur). L'hydrogénation par  $D_2$  sur catalyseur métallique suit évidemment le même processus. Twigg et Rideal admettent aussi cette fixation de  $H_2$ , pour une raison un peu différente : l'énergie d'activation est 14 cal./kg. pour l'addition et 18,5 pour l'échange; la réaction d'addition est donc plus facile; elle aurait lieu par molécule entière.

Twigg et Rideal ont étudié de nouveau  $C_2H_4 + D_2$  sur Ni; les Farkas  $C_6H_6 + D_2$  sur Pt platiné. Il semble que, pour l'hydrogénation, les résultats sont un peu différents dans les deux cas. Par exemple, à  $156^\circ\text{C}$  sur Ni, les deux réactions d'hydrogénation et

d'échange ont une vitesse à peu près indépendante de la pression de  $C_2H_4$  et proportionnelle à celle de  $D_2$ . Ce fait indique d'abord une forte adsorption de  $C_2H_4$  et la formation d'une couche saturée. Sur Pt, à  $50^\circ$ , la vitesse d'hydrogénation dépend peu de la pression de  $C_6H_6$ ; elle est proportionnelle à  $P_{D_2}$ ; mais celle d'échange ne dépend pas de  $P_{D_2}$ , et elle varie à peu près comme  $(P_{C_6H_6})_{0,4}$ . Enfin la conversion du parahydrogène est près de 100 fois plus rapide que l'hydrogénation ou l'échange avec  $C_6H_6$ . Ce dernier résultat semblerait indiquer que  $C_6H_6$  gêne peu le parahydrogène, donc que  $C_6H_6$  est peu adsorbé. D'autre part la cinétique de l'échange (ordre 0,4) et celle de l'hydrogénation (ordre zéro) indiquent une couche d'adsorption saturée. Ces deux indications contradictoires se concilient si on admet que  $C_6H_6$  et  $H_2$  ne sont pas adsorbés au même endroit. Pour l'absorption de  $C_6H_6$ , on adopte l'opinion de Balandin [14] d'après laquelle  $C_6H_6$  est adsorbé par 3 valeuces et à plat, sur les plans octaédraux, plutôt que celle de Schmidt [15] où la substance serait adsorbée dans les canaux du catalyseur. On n'admet pas toutefois l'addition simultanée de  $3H_2$  pour donner  $C_6H_{12}$ , mais le passage par  $C_6H_8$  et  $C_6H_{10}$  avec équilibres du type  $3C_6H_8 \rightarrow 2C_6H_6 + C_6H_{12}$ . Nous avons donné, dans la conférence de 1935, l'hypothèse de Polanyi sur l'état de  $1/2$  hydrogénation qui rendait compte à la fois de l'hydrogénation et de l'échange. Si on adopte cette hypothèse, la vitesse d'hydrogénation devrait être proportionnelle à  $[C_6H_6][H_2]^2$ , celle de l'échange à  $[C_6H_6][H]$ , résultats en contradiction complète avec l'expérience. Les Farkas concluent au rejet de l'hypothèse de Polanyi. Encore une fois l'hydrogénation n'est pas l'approche indépendante de 2 atomes H, mais plutôt l'addition simultanée des 2 H d'une molécule  $H_2$  activée sur le catalyseur.

Les deux séries d'auteurs ne proposent pas non plus le même mécanisme pour l'échange. Pour les Farkas, avec  $C_6H_6$ , le mécanisme serait dissociatif, avec formation du radical  $C_6H_5$  et addition de D. Pour Twigg et Rideal, avec  $C_2H_4$ , à cause de la température assez basse, le mécanisme serait associatif, selon, par exemple, le schéma suivant :



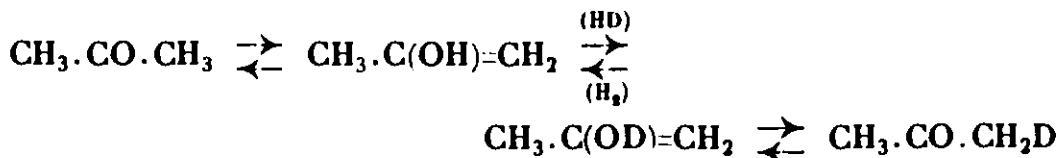
L'hydrogène serait adsorbé en molécules dans la couche (de van der Waals) au-dessus de  $C_2H_4$ ; le processus (II)  $\rightleftharpoons$  (III) serait rapide, la vitesse étant fixée par (I)  $\rightarrow$  (II). Ce mécanisme explique la migration des doubles liaisons pour le propylène, le butylène, etc.

L'adsorption de  $C_2H_4$  ayant lieu sur le plan (111), on prévoit que chaque molécule  $D_2$  peut s'échanger avec  $6CH_2$ , d'où un rendement de 14 0/0 (expérience 20 0/0).

Un résultat intéressant de l'étude sur Ni est le suivant. Nous avons dit plus haut qu'on pouvait maintenant voir si le mélange  $H_2D_2$  était ou non en équilibre. Or, dans la catalyse par Ni, on trouve que, jusqu'à  $160^\circ C$ , la réaction d'équilibre est fortement inhibée sur le catalyseur par suite de la forte adsorption de  $C_2H_4$ . L'équilibre n'a donc lieu qu'à la faveur de la réaction d'échange et chaque molécule  $D_2$  subit un certain nombre d'échanges avant désorption. Nous avons déjà dit que le processus d'échange serait très rapide, sa vitesse étant pratiquement déterminée par celle d'adsorption de  $D_2$ . Ce résultat se tire aussi de l'absence d'équilibre qui montre que très peu de D atomique est adsorbé. De plus la teneur en D du gaz aussitôt désorbé est environ 20 0/0, d'où un échange très rapide vis-à-vis de la désorption.

Quoi qu'il en soit des divergences entre les auteurs, il est certain que l'échange existe et qu'il est dans certains cas très rapide. Ce résultat, joint à celui vu plus haut et concernant la fixation de molécules  $H_2$ , amène les Farkas à reprendre, après Bourguel [16] et Vavon, la question de l'hydrogénation des acétyléniques et des éthyléniques. Ils énoncent à ce sujet les règles suivantes :

L'hydrogénation catalytique des acétyléniques doit donner des éthyléniques *cis*; celle des éthyléniques *cis* des composés *méso* et celle des éthyléniques *trans* des composés racémiques. L'addition de H naissant doit donner les composés thermodynamiquement les plus stables, c'est-à-dire généralement les éthyléniques *trans* et les *méso*. Les auteurs effectuent une revue générale de la littérature; les exceptions apparentes proviendraient d'échanges d'atome H entre  $H_2$  gazeux et les composés organiques; presque toujours ceux-ci sont des éthyléniques disubstitués ou des composés contenant CO. Dans ce dernier cas le procédé d'échange mis en œuvre est celui de l'acétone qui se fait probablement d'après le schéma suivant qui utilise le passage cétone-énol.



Les idées de Vavon et Bourguel, que les traités de stéréochimie de W. Hückel et Freudenberg n'avaient pas admises, reçoivent ainsi une confirmation qui semble décisive (\*).

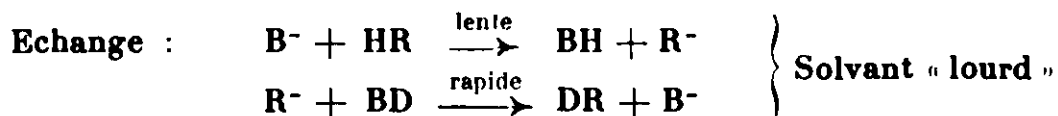
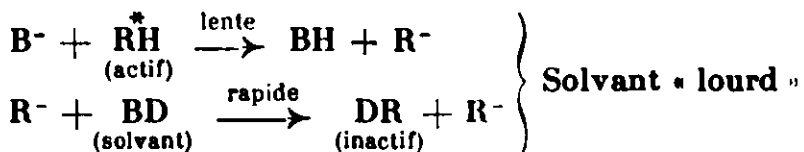
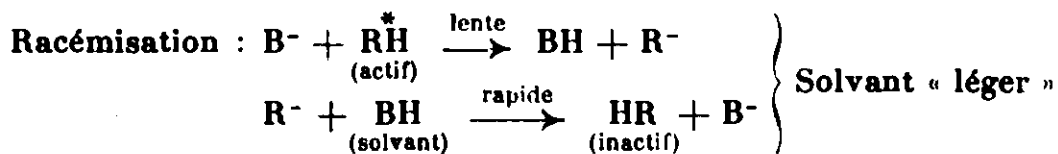
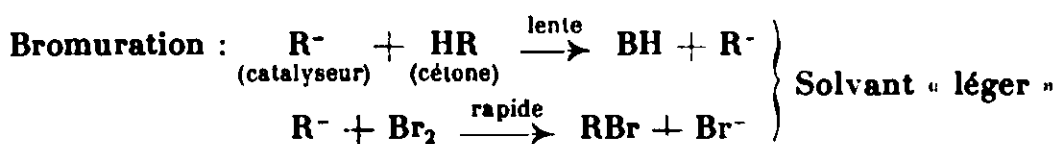
#### V. — Echange en général.

La liste des réactions d'échange s'est beaucoup accrue depuis 1935. Ces échanges sont du type  $HX + DY \xrightleftharpoons{} HY + DX$ . Des con-

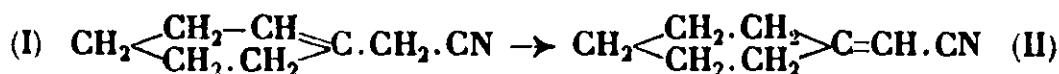
(\*) On explique de même les expériences de Vavon où avec un platine peu actif, on obtient seulement, avec une vitesse très réduite le composé *trans* au lieu du *cis* que donne la règle générale.

sidérations théoriques, fondées sur les énergies de zéro et leur calcul à partir des fréquences, amènent au résultat suivant : *l'atome D se place de préférence dans la liaison la plus solide*. On détermine souvent par dosage de D, non pas  $K = \frac{[HY][DX]}{[HX][DY]}$ , mais un coefficient de partage égal au pourcentage de D dans l'hydrogène échangeable du produit n° 1, divisé par le pourcentage dans le n° 2. Les fréquences Raman de la plupart des groupements sont maintenant connues; on en déduit l'énergie de zéro correspondante  $E_0 = 1/2 h\nu$  et les différences pour les liaisons D-X et H-X. On trouve que la relation  $\Delta E_0 = -RT \log K$  est convenablement vérifiée [17].

Les échanges étudiés appartiennent à diverses sortes de réactions; la plupart du temps, l'atome H remplacé est un de ceux que les chimistes sont déjà accoutumés à considérer comme mobiles et qui sont la cause de la « prototropie ». Dans les transformations prototropes, on admet que le proton  $H^+$  passe de la substance tautomère à une base, ce processus déterminant la vitesse de la réaction globale. Il est dès lors intéressant de comparer la vitesse d'un tel processus avec celle de l'échange  $H \rightarrow D$ . Pour éviter les difficultés d'interprétation, il faut prendre une combinaison « légère » et un solvant « lourd » à 100 0/0. Comme exemple de telles recherches [48], on a comparé, sur la cétone  $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , les vitesses des réactions suivantes : 1° fixation de D; 2° racémisation (le composé est actif); 3° bromuration. La solution de  $\text{D}_2\text{O}$  dans le dioxane contenait  $\text{NaOD}$  comme catalyseur. On a constaté que les vitesses observées sont très voisines, ce qui est d'accord avec l'hypothèse énoncée précédemment et revient à admettre la série des réactions suivantes.

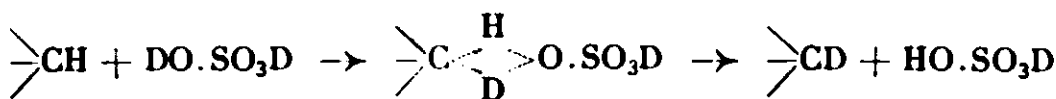


Parmi les nombreux cas étudiés, citons encore la transformation irréversible du  $\Delta^1$ -cyclohexényl-acétonitrile en cyclohexylidèneacétonitrile.



On a comparé directement dans ce cas la vitesse d'échange avec celle de la transformation tautomérique. De telles expériences peuvent renseigner sur l'ionisation de H, en admettant que l'échange permet effectivement de mesurer la vitesse de cette ionisation. Le système des composés (I) et (II) rappelle les équilibres acide vrai  $\rightleftharpoons$  pseudoacide, dans lesquels l'acide vrai est thermodynamiquement le moins stable, mais peut s'ioniser et se reformer à partir des ions beaucoup plus vite que le  $\psi$ -acide. Ces relations de vitesse ont été étudiées sur le couple des esters cyclohexénylmalonique et cyclohexylidènemalonique, analogues à (I) — (II), mais qui, dans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  alcoolique, forment plus facilement des sels que les nitriles [19]. La combinaison (I) est l'analogue de l'acide vrai ; toute ionisation conduit à l'échange et on trouve là l'explication du fait [20] que la fixation de D par (I) dans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ , qui contient des ions  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ , est beaucoup plus rapide que la transformation en l'isomère (II).

Les échanges peuvent avoir lieu en milieu homogène ou hétérogène, avec ou sans catalyseur. Un exemple simple d'échange direct entre molécules en solution homogène est l'échange entre  $\text{SO}_4\text{D}_2$  et un carbure saturé ; il s'effectue par simple agitation du carbure avec un acide suffisamment concentré [21]. La réaction est stoppée par addition d'eau ; les auteurs croient pouvoir affirmer qu'il suffit d'ajouter assez d'eau pour former  $[\text{SO}_4\text{D}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$ . On admet donc que c'est  $\text{SO}_4\text{D}_2$  *non dissocié* qui agit ; la réaction est nettement favorisée par les facteurs qui favorisent la sulfonation, la nitration, etc. Exemple :  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{11}$  (cyclo) prend mieux D que  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  à cause du carboné tertiaire.  $\text{SO}_4\text{D}_2$  agit comme un « accepteur » d'électrons ; l'attaque du carbure doit donc avoir lieu aux points de grande densité électronique. On admet la formation intermédiaire d'associations du type suivant :

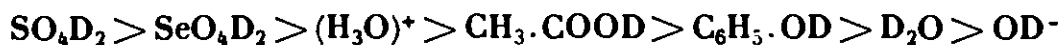


Les mêmes principes s'appliquent pour les échanges entre  $\text{SO}_4\text{D}_2$  et les composés aromatiques.  $\text{C}_6\text{H}_6$  échange facilement son hydrogène à la température ordinaire avec  $\text{SO}_4\text{D}_2$  de concentration moyenne et on peut s'arranger pour qu'il n'y ait pas de sulfonation. D'autre part, dans les conditions où se produit l'échange,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  n'est pas désulfoné. L'échange ne résulte donc pas d'une sulfonation et d'une désulfonation qui se suivent, d'où l'hypothèse que l'explication est la même qu'en série grasse. Le fait que  $\text{SO}_4\text{D}_2$  fonctionne comme accepteur d'électrons a deux conséquences importantes.

La première conséquence est que la fixation de D suivra les mêmes règles que la sulfonation, la nitration, l'halogénéation. Par exemple, si l'échange a lieu avec un benzène déjà substitué par

$\text{SO}_3\text{H}$  ou  $\text{NO}_2$  l'échange  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  sera plus difficile qu'avec  $\text{C}_6\text{H}_6$  : au cas où il aurait lieu quand même, le D se placera en méta par rapport au groupe acide. De même  $\text{O}.\text{CH}_3$  favorisera l'échange en *o.* et *p.* ;  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  l'accélérera en *o.* et *p.* ; un  $\text{O}^-$  (phénolique) encore plus, etc. L'expérience montre en effet que dans l'anisol, l'aniline, la diméthylaniline, l'ion phénolate, l'échange est plus rapide que dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  et qu'il concerne 3 D au maximum [21]. Comme vérification de leur emplacement, on peut bromer la tridéutéroaniline et le tridéutérophénol ; on obtient des dérivés tribromés en 2.4.6 qui ne renferment plus de D ; l'acide bromhydrique formé pendant la réaction est au contraire lourd. Nous avons déjà dit que, dans les conditions où  $\text{C}_6\text{H}_6$  est touché,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{SO}_3\text{H}$  ne l'est pas.

La deuxième conséquence est que le pouvoir d'échange d'un produit à caractère acide doit dépendre de son aptitude à fournir les ions  $\text{D}^+$  c'est-à-dire pour un acide de sa force. En employant le mot acide dans l'acception généralisée de Brønsted-Lowry, les expériences montrent que l'efficacité décroît dans l'ordre.



L'exemple du phénol est instructif. En solution dans  $\text{D}_2\text{O}$ , il échange rapidement son H phénolique ; les règles précédentes jouent pour l'échange ultérieur des H du noyau. Celui-ci n'a lieu qu'en solution alcaline, ce qui montre qu'un anion doit jouer un rôle. L'étude de l'influence des concentrations montre que la réaction a lieu entre le phénol et l'ion phénolate, l'ion ayant des emplacements de densité électronique plus grande et le phénol fonctionnant comme accepteur d'électrons, plus acide que l'eau.

L'action de  $\text{SO}_4\text{D}_2$  sur l'éthylène donne bien un échange, mais dans des conditions où on ne peut empêcher la formation de  $\text{SO}_4\text{H}.\text{C}_2\text{H}_5$  ; il est donc loisible ici d'admettre qu'il s'agit d'une action réversible de  $\text{SO}_4\text{D}_2$  avec substitution [22].

Nous indiquerons plus loin quelques échanges directs avec des atomes D ; on se reportera d'autre part à ce que j'ai dit en 1935 des réactions hétérogènes avec catalyseur. Les catalyseurs d'hydrogénation (Pt, Ni) favorisent les échanges, les établissent plus rapidement ; on les a utilisés quelquefois pour réaliser effectivement les équilibres d'échanges lents et mesurer la constante d'équilibre [23].

On obtient d'ailleurs quelquefois des échanges inattendus. Par exemple dans la réaction de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  sur  $(\text{CD}_3\text{COO})_2\text{Ba}$ , on obtient  $\text{CH}_3.\text{COOH}$ . De même, en faisant agir DI sur  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}=\text{CH}.\text{COOH}$ , on obtient un acide qui renferme 2,8 atomes D dans le noyau et 2.4 dans la chaîne latérale.

## VI. — Actions chimiques des atomes D.

Ces atomes sont produits : 1° dans la décharge de Geissler ; 2° par activation à l'aide d'atomes Hg éclairés (voir déjà [1]) : par voie thermique.

Deux points de vue généraux se dégagent des études correspondantes. D'une part, l'atome peut servir « d'indicateur » pour fixer



certaines processus d'échange qu'il est impossible de prévoir avec l'atome léger ; d'autre part, la vitesse de réaction subit une variation isotopique.

*Atome D comme indicateur.* — Dans l'action de D sur  $\text{CH}_4$ , on a constaté l'échange  $\text{CH}_4 + \text{D} \rightarrow \text{CH}_3\text{D} + \text{H}$  ; le mécanisme de cette réaction s'explique avec apparition de radicaux  $\text{CH}_3$ .

L'action de D sur  $\text{C}_2\text{H}_2$  s'explique de même par les réactions  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{HD}$  et  $\text{C}_2\text{H} + \text{D} \rightarrow \text{C}_2\text{HD}$  ; il y a échange et en même temps catalyse de la recombinaison des atomes.

L'action sur  $\text{C}_2\text{H}_6$  donne du méthane lourd, contenant jusqu'à 2 D par molécule ; on l'explique par l'apparition intermédiaire de radicaux  $\text{CH}_3$ , par exemple suivant le schéma :



Avec les carbures plus élevés, il y a de même rupture de liaisons C — C et formation de méthane très lourd.

En admettant que la vitesse de réaction peut s'écrire  $k = \alpha Z e^{-Q/RT}$  et attribuant au facteur stérique  $\alpha$  une valeur plausible (0,1), calculant d'autre part le nombre Z de chocs, on peut déduire des mesures la chaleur d'activation Q. On trouve des nombres de l'ordre de 10 à 15 cal./kg.

*Effet isotopique sur la vitesse de réaction.* — On a surtout étudié ici des réactions de la chimie inorganique.

## VII. — Vitesses de réaction dans l'eau lourde.

J'ai déjà traité [1] d'une façon assez générale la cinétique chimique du deutérium et les différences qu'elle présente avec celle de l'hydrogène. Quelques remarques sont encore nécessaires, nous donnerons d'autre part des comparaisons quantitatives.

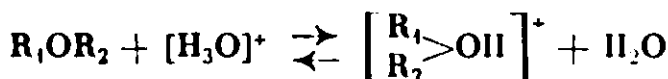
Beaucoup d'expérimentateurs ont oublié que, lorsqu'on dissout un réactif dans  $\text{D}_2\text{O}$ , il peut arriver que ce réactif échange de suite certains atomes H pour D ; la réaction porte donc sur autre chose que ce qu'on a dissout dans l'eau lourde. Exemple : la nitramide  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$  donne  $\text{NO}_2 \cdot \text{ND}_2$ . Pour d'autres produits, l'échange est plus lent et sa vitesse est mesurable, de sorte que l'on peut dans ce cas étudier une même réaction sur le produit léger et sur le produit lourd et même sur leurs mélanges. C'est ainsi qu'on a étudié [24] la bromuration des acétone légère et lourde dans  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$  respectivement avec catalyse par les ions  $(\text{H}_3\text{O})^+$  et  $(\text{D}_3\text{O})^+$ . L'acétone légère se brome 7,7 fois plus vite que l'acétone lourde. Des facteurs du même ordre ont été trouvés pour l'action du brome sur le nitrométhane ou la décomposition catalysée de la nitramide. Ces comparaisons ont fourni une mesure relative de la solidité des liaisons C — H et C — D.

*Catalyse acide dans l'eau lourde.* — Le tableau II donne le rapport des vitesses de quelques réactions catalysées par les ions  $(\text{H}_3\text{O})^+$  et  $(\text{D}_3\text{O})^+$ , en général à 25°. Seule de toutes ces réactions, la mutarotation du glucose est ralentie dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

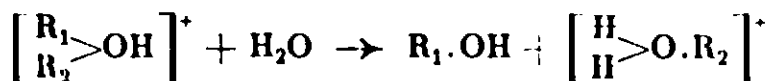
TABLEAU II.

| Réaction                                      | $k_{D_2O}/k_{H_2O}$ |
|-----------------------------------------------|---------------------|
| Inversion du sucre.....                       | 2,05                |
| Saponification de $CH_3.COOCH_3$ .....        | 1,7 (moyenne)       |
| — — l'acétal.....                             | 2,66                |
| Décomposition de l'ester diazoacétique.....   | 2,70                |
| Enolisation de l'acétone légère ou lourde.... | 2,1                 |
| Mutarotation du glucose.....                  | 0,7                 |

Dans toutes ces réactions, le premier stade est la fixation d'un proton (deuton) sur O, N ou C=. Par exemple, sur O, on obtiendrait le complexe  $\left[ \begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} > O-H \right]^+$ . Le 2<sup>e</sup> stade doit être le départ de  $R_1-OH$ . En général  $R_2$  tient mieux au complexe que H, donc il doit y avoir tendance à la destruction du complexe avec retour aux éléments constitutifs; les auteurs admettent donc presque tous qu'on a affaire à un équilibre préliminaire :



Cet équilibre serait suivi de la 2<sup>e</sup> réaction :



En général, la vitesse sera déterminée par la 2<sup>e</sup> réaction; elle sera proportionnelle à la concentration du complexe. Si cette explication est correcte, le complexe est plus concentré dans  $D_2O$ , sa vitesse de décomposition pouvant être d'ailleurs plus faible que dans  $H_2O$ . Pour le glucose, on admet que c'est la formation du complexe qui impose la vitesse.

On a étudié la vitesse en fonction du rapport  $D_2O/H_2O$ ; elle augmente d'abord beaucoup moins vite que la concentration de  $D_2O$  pour les 5 premières réactions. Qualitativement l'explication est la suivante: la constante de dissociation de  $D_2O$  est environ 6 fois plus faible que celle de  $H_2O$  [25]. Donc D tient mieux à O que H; l'eau  $HDO$  se dissocie donc en  $H^+(OD^-)$ ; dans les eaux peu riches en  $D_2O$ , il y aura moins d'ions  $D^+$  que ne le ferait prévoir la concentration, d'où une concentration plus faible en complexe. Quantitativement on a pu déterminer les activités des ions, activités apparentes puisque les solutions doivent renfermer des espèces telles que  $H_3O^+$ ,  $H_2DO^+$ ,  $HD_2O^+$ ,  $D_3O^+$ , ce qui a permis d'arriver à une explication satisfaisante de la courbure de la relation vitesse-concentration. La mutarotation du glucose suit une variation linéaire en  $[D_2O]$ , ce qui confirme que son mécanisme puisse être différent.

En se référant à la formule  $k = \alpha Z e^{-Q/RT}$ , on n'a pu encore décider si la variation isotopique de  $k$  est due à celle du facteur de choc ou de l'énergie d'activation (revoir [1]).

*Catalyse basique dans l'eau lourde.* — Le tableau III donne le

rapport des vitesses pour quelques réactions catalysées par diverses bases, généralisées au sens de Brønsted-Lowry.

TABLEAU III.

| Réaction                                                   | Catalyseur                                   | $k_d/k_h$ |
|------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------|
| Saponification de $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ... | $\text{HO}^-$ ou $\text{OD}^-$               | 1,33      |
| Hydrolyse de l'ion $\text{CH}_3\text{Cl.COO}^-$ ...        | "                                            | 1,2       |
| Mutarotation du glucose.....                               | $\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{D}_2\text{O}$ | 0,38      |
| — — — — —                                                  | $\text{CH}_3\text{Cl.COO}^-$                 | 0,42      |
| Bromuration du nitrométhane....                            | $\text{CH}_3\text{Cl.COO}^-$                 | 0,85      |
| Nitramide.....                                             | $\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{D}_2\text{O}$ | 0,19      |

Dans ce tableau il s'agit, comme rappelé ci-dessus, de solutions comparées dans  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{D}_2\text{O}$ . Les catalyses par  $\text{OH}^-$  ne sont pas de vraies catalyses puisque  $\text{OH}^-$  y est consommé. Au contraire, la mutarotation est une catalyse véritable. L'explication des différences est plus compliquée que pour les catalyses acides; il s'agit de différences d'énergie, d'affinité, etc. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces explications.

### VIII. — Conclusions.

La découverte du deutérium a donc apporté de sérieuses contributions à nos connaissances en chimie organique. Il ne s'agit pas de l'accroissement du nombre des produits organiques qui passe de plusieurs centaines de mille à plusieurs millions, mais plutôt des éclaircissements et dans certains cas des véritables découvertes concernant le mécanisme de certaines réactions. La chimie organique donnait l'impression, il y a quelques décades, d'une science très évoluée; la quadrivalence du carbone permettait la prévision de tant de corps nouveaux qu'on pouvait penser qu'avec quelques retouches le travail était presque achevé en chimie organique. La seule découverte de l'hydrogène lourd a suffi pour montrer que la chimie organique est toujours vivante et qu'elle n'a pas fini de progresser.

### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] E. DARMOIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 1513-1544.
- [2] CHILDS et JAHN, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, 169, 428.
- [3] C. L. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 492.
- [4] D. DUVBEN et A. WILLEMART, *Rev. Scientifique*, 1940, p. 279.
- [5] P. HARTECK, *Tagungshefte Dtsch. BUNSEN Ges.*, Berlin, 1938, p. 3.
- [6] BOLLAND et MELVILLE, *Proc. Roy. Soc.*, 1937, 160, 384; *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 1316.
- [7] TWISS, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 1329.
- [8] INGOLD, ANGUS, BAILLY, etc., *J. Chem. Soc.*, 1935-1936-1937-1938.
- [9] INGOLD et autres, *Nature*, 1935, 135, 1033.
- [10] O. REDLICH, *Z. phys. Chem.*, 1935, 28 B, 371.
- [11] A. et L. FARKAS, *Trans. Faraday Soc.*, 1937, 33, 827 et 837.
- [12] TWIGG et RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, 171, 55.
- [13] VAVON, *Bull. Soc. Chim.*, 1927.

- [14] BALANDIN, *Z. physik Chem.*, 1929, 2 B, 289.
  - [15] SCHMIDT, *Z. phys. Chem.*, 1933, 165 A, 139.
  - [16] BOUEGURL, *C. R.*, 1925-1926.
  - [17] C. INGOLD et C. L. WILSON, *Tagh. D. Bunsenges.*, 1938, p. 62.
  - [18] C. K. INGOLD et C. L. WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1934, 773. — Hsü et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 623.
  - [19] HUOH et KON, *J. Chem Soc.*, 1930, p. 775.
  - [20] INGOLD, DE SALAS et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1328.
  - [21] INGOLD, RAISIN et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1936, 1648 et 1637.
  - [22] POLANYI et HORIUTI, *Nature*, 1934, 134, 817.
  - [23] MORIKAWA, BENEDICT et TAYLOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 592 et 1936, 58, 1445.
  - [24] O. REITZ, *Z. phys. Chem.*, 1937, 179 A, 119.
  - [25] KORMAN et LA MER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, 58, 1396.
-

## CAUSERIE

## Sur l'histoire de l'acide racémique et du mot racémique

par M. Marcel DELÉPINE.

Je m'excuse de cette causerie, au cours de laquelle vous n'apprendrez certainement rien d'utile pour vos travaux. Mais comme M. le Secrétaire général craignait une séance trop peu chargée, j'ai pensé qu'il ne serait peut-être pas trop déplacé de vous parler de l'acide racémique. Cet acide a tenu une si grande place dans le développement de la chimie que j'ai supposé que son histoire pourrait vous intéresser; j'y intercalerai quelques aperçus sur le mot racémique lui-même (1).

Dans le dictionnaire de Wurtz en un article signé A. H. (Henninger), t. III, p. 226, où l'on a d'ailleurs reproduit presque littéralement Gerhardt (*Traité de Chimie*, 1854, 2, 11), il est écrit que l'acide racémique a été découvert en 1822 par Kestner, fabricant de produits chimiques à Thann (Alsace) et qu'il a d'abord été décrit par John sous le nom d'acide thannique.

Pasteur, en 1853, dans une notice sur l'origine de l'acide racémique (*C. R.*, 1853, 36, 19) débute ainsi :

« L'acide racémique a été découvert à Thann par M. Kestner, vers 1820. On a présumé qu'il était tout formé dans le raisin des Vosges, mais ce n'était qu'une présomption tirée de la situation de la fabrique de Thann ».

Ce fut d'ailleurs une apparition tout accidentelle, car en 1849, Kestner, à la demande de Pelouze, écrivait à ce dernier qu'on n'avait jamais retrouvé d'acide racémique dans son usine (*C. R.*, 1849, 29, 526). Dans l'article des Comptes Rendus le nom de Kestner est orthographié Kœstner, et dans la table des matières Koesner.

La citation de Pasteur fait donc remonter la découverte de l'acide deux années plus tôt que ne l'indique Gerhardt; mais à son tour elle n'est pas exacte, car le John mentionné par Wurtz avait dès 1819, rédigé un « Handwörterbuch der Allgemeinen Chemie » d'ailleurs déjà respectable puisqu'il comprenait quatre volumes et, dans la 2<sup>e</sup> partie du 4<sup>e</sup> volume, il décrivait un acide nouveau

(1) Une publication intitulée « Use of the Name Racemic Acid » a été faite il y a quelques années par M. Alex. Findlay dans *Nature*, (1937 n° 3531, vol. 140, p. 22). On y trouve nombre de renseignements qui figurent dans mon article; nous avons d'ailleurs correspondu ensemble à ce propos; à cette époque j'avais déjà rassemblé et photographié les documents dont je me suis servi dans cet article et dont un certain nombre au cours de la causerie, ont été projetés. J'ai pensé, que malgré la priorité de M. Alex. Findlay en ce qui concerne le mot racémique, les lecteurs de notre Bulletin seraient heureux de lire un article en français que j'ai d'ailleurs fait porter non seulement sur le mot, mais sur l'acide racémique même. (Findlay rapporte aussi que Thomas Thomson avait utilisé le nom de *vinic acid*, dans sa *Chemistry of inorganic Bodies*, 1835, vol. 2, p. 69, mais qu'il s'était rallié au mot racémique donné par Gay-Lussac).

qui est précisément l'acide que l'on devait appeler plus tard racémique.

Ce Handvörterbuch est très rare; il ne se trouve même pas à la Bibliothèque Nationale; il y a une dizaine d'années, j'ai demandé s'il n'existerait pas à la bibliothèque de Strasbourg. M. Wickersheimer ne le possédait pas non plus. M. Dorveaux, qui avait pas mal de relations avec divers historiens allemands, s'est alors chargé d'écrire à M. Max Speter, qui l'a trouvé à la bibliothèque de l'Université (de Berlin, si je ne me trompe). Voici un extrait des articles consacrés par John à l'acide en question, articles qui se trouvent en deux endroits différents :

P. 125. *Acide des Vosges*. — « Depuis quelque temps, on  
« trouve dans le commerce, comme acide oxalique, un acide qui  
« est vraisemblablement obtenu de quelque plante dans les  
« Vosges. Au début je le regardai d'abord comme un composé  
« d'acide oxalique et d'acide tartrique; toutefois quelques reher-  
« ches doivent le faire considérer comme un acide particulier. Sur  
« son obtention, je ne puis rien dire...

« Des expériences ont été effectuées comparativement avec les  
« mêmes quantités d'acide oxalique et d'acide tartrique; les deux  
« se comportent autrement que le nouvel acide. C'est à l'acide  
« tartrique qu'il ressemble le plus. »

P. 549. — *Acide des Vosges*. — « Cet acide considéré par moi  
« comme un acide particulier est peut-être obtenu par l'action de  
« l'acide nitrique sur l'acide tartrique. Sans que j'aie sur son ori-  
« gine de nouveaux renseignements il m'est parvenu de l'étranger  
« un acide analogue, qui est fabriqué dans la région du Rhin et  
« qui est vendu comme acide oxalique. »

Vous voyez que John ne l'appelle pas acide thannique comme le dit Henninger dans le dictionnaire de Wurtz, mais « acide des Vosges ».

A propos de l'acide thannique, j'ai cherché qui avait pu se servir de cette dénomination. J'ai au moins rencontré un auteur. En effet, dans une lettre de Robiquet à Gay-Lussac « Sur la constitution de quelques corps organiques » (*Ann. de Chim. et de Phys.* [2<sup>e</sup> série], 1831, 47, 58) on trouve cette phrase :

« Ces idées (d'isométrie) m'ont semblé avoir acquis quelque  
« degré de probabilité par les nouvelles recherches de M. Berze-  
« lius qui constatent l'identité de composition de plusieurs corps  
« qui jouissent de propriétés différentes, tels sont les acides...  
« tartrique et thannique, etc. »

Le mot peut se trouver ailleurs, mais je n'ai pas eu l'occasion de le rencontrer. L'allusion à Berzelius se rapporte précisément à la notion d'isométrie qu'il venait d'accentuer à propos de l'acide tartrique et de l'acide racémique. Nous y reviendrons.

Le nom d'acide racémique a été créé par Gay-Lussac, mais non lors de son premier travail sur l'acide de la fabrique Kestner.

Nous trouvons une première mention du contact de Gay-Lussac avec cet acide dans quelques lignes des *Annales de Chimie* (2<sup>e</sup> série, 1826, 33, 437) ainsi libellées, à une époque où les *Annales* publiaient en quelque sorte un sommaire des réunions de l'Aca-

démie royale des Sciences en ce qui concerne la physique et la chimie :

« M. Gay-Lussac lit une note sur un acide nouveau qui lui a été donné par M. Gesner, fabricant ».

Il s'agit évidemment de Kestner. La lecture a eu lieu le 19 novembre 1826 à l'Académie. On en trouve un extrait dans le *Journal de Chimie médicale*, (1826, 2, 589), avec une erreur quant à la date de la lecture indiquée comme étant du 22 novembre. Voici cet extrait :

### Note sur un nouvel acide.

(Extrait d'une notice lue à l'Académie royale des Sciences le 22 novembre 1826, par M. GAY-LUSSAC.)

« En parcourant, cette année, le département des Vosges, M. Gay-Lussac, accompagné de M. Darcet, alla visiter une fabrique de produits chimiques, située dans la petite ville de Thann. Le propriétaire de cette manufacture, qui prépare en grand l'acide tartrique pour le besoin du commerce, en décomposant le tartrate de chaux par l'acide sulfurique, lui remit une certaine quantité d'un acide cristallisé, confusément obtenu dans cette préparation, différent par son aspect et sa solubilité dans l'eau, de l'acide tartrique ordinaire, et qu'il regardait, comme ce dernier mélangé à quelque autre corps qui altérerait ses propriétés. De retour à Paris, M. Gay-Lussac ne tarda pas à faire des essais sur cet échantillon, et à reconnaître qu'il ne contenait aucune base étrangère, mais qu'il se comportait par ses caractères comme un acide particulier. Voici les principales propriétés que ce savant chimiste a reconnues à ce nouvel acide, dont l'origine ne lui est pas encore bien connue, mais qui, selon quelque apparence, provient des tartres qui sont employés dans cette fabrication.

« Cet acide est cristallisable ; mais la forme de ces cristaux n'a pas encore été bien déterminée ; il est moins soluble dans l'eau froide que l'acide tartrique.

« Sa solution aqueuse précipite l'eau de chaux en flocons blancs comme celle de l'acide tartrique ; mais le précipité calcaire redissous par l'acide chlorhydrique reparait en versant l'ammoniaque dans la liqueur, tandis que celui produit par l'acide tartrique, redissous par le même acide, n'est plus précipité par cet alcali. (En réalité il l'est peu à peu).

« Cet acide a une affinité plus grande pour la chaux que les acides hydrochlorique et nitrique ; car il la précipite des hydrochlorate et nitrate de cette base, comme cela a lieu avec l'acide oxalique ; mais il diffère de celui-ci en ce qu'il ne trouble nullement la solution de sulfate de chaux. » (Voir plus loin l'observation de Walchner.)

« Il forme avec la potasse un sel acide peu soluble dans l'eau froide ; il précipite l'acétate de plomb, et le précipité contient une assez grande proportion d'eau combinée, tandis que le tar-

« trate de plomb est anhydre; cependant le nombre équivalent de  
« cet acide est, à quelques millièmes près, le même que celui de  
« l'acide tartrique.

« Soumis à la distillation dans une cornue, il se décompose en  
« donnant un produit liquide jaunâtre, très acide, comme l'acide  
« tartrique, et laisse un charbon léger qui brûle au contact de l'air  
« sans résidu.

« M. Gay-Lussac, qui a seulement annoncé l'existence de ce  
« nouvel acide par l'exposé de quelques-unes de ses propriétés les  
« plus saillantes, s'occupe en ce moment de déterminer le rapport  
« de ses éléments, et d'ajouter à l'histoire de ce nouvel acide  
« organique.

« Lorsque cet important travail sera rendu public, nous nous  
« empresserons d'en donner les résultats à nos lecteurs. »

LASSAIGNE.

Peu après en 1827, parut un travail de Walchner qui cite John, ce que ne fit pas Gay-Lussac. Les recherches parurent dans le *Journal für Chemie und Physik.*, (1827, 49, 238; ou encore t. 19, du *Jahrbruch der Chem. und Physik.*) appelé souvent « Schweigger's Journal ».

Walchner était professeur à Carlsruhe et pouvait ainsi se trouver en relation avec la fabrique de Thann en Alsace. Il rapporte ainsi son travail :

« Le propriétaire de la fabrique chimique de Thann, dit-il,  
« m'adressa il y a longtemps, un acide végétal obtenu dans la  
« préparation de l'acide tartrique, que je pris au début pour un  
« acide tartrique souillé d'acide oxalique. Des recherches ulté-  
« rieures montrèrent que sous différents rapports, il était diffé-  
« rent de l'acide tartrique et qu'il ne contenait pas du tout d'acide  
« oxalique. Mon départ peu de temps après de Fribourg, puis la  
« construction de nouveaux laboratoires ici, interrompirent les  
« recherches commencées. Je les ai reprises, mais non terminées  
« en ce moment. Ce qui est certain, c'est qu'il s'agit d'un acide  
« nouveau. Si c'est le même que celui dont Gay-Lussac vient de  
« parler, je ne puis le dire.

« L'acide que j'ai eu cristallise en prismes rhombiques avec des  
« faces terminales obliques. Il précipite la solution de gypse, mais  
« pas tout de suite, seulement après 1/4 d'heure, en petites  
« aiguilles.

« D'après ce que Gay-Lussac a observé sur les propriétés de son  
« acide vis-à-vis du gypse, il est à penser que son acide est diffé-  
« rent de celui dont je m'occupe. »

Jusqu'ici l'acide n'a pas de nom. Pour en trouver un, il faut le chercher dans un cours de chimie que Gay-Lussac professait à la Sorbonne. Qu'était ce cours de Chimie? M. Dorveaux a bien voulu me donner à son sujet une série de renseignements qu'il est amusant de rapporter.

« Cet ouvrage est très rare. Heureusement, la bibliothèque de  
« l'Institut catholique possède la première édition; celle de la  
« Faculté de Pharmacie, la seconde. Il fut vendu en livraisons



« d'abord, édité en 1828 chez Pichon et Didier ; il comprenait  
« 33 livraisons sous le titre de Cours de Chimie par M. Gay-  
« Lussac, etc. La leçon se vendait 0 fr. 55 ; l'abonnement à  
« 20 livraisons coûtait 10 francs. La date des leçons était indiquée.  
« A la 33<sup>e</sup> livraison était jointe une table alphabétique des ma-  
« tières. La vente du cours fut très laborieuse. En 1833, il en res-  
« tait de nombreux exemplaires qui furent rachetés par Just  
« Bouvier et E. Le Bouvier avec le même titre, mais accompagné  
« d'un avis que voici :

« Cours de Chimie par M. Gay-Lussac comprenant l'histoire des  
« sels, la chimie végétale et animale ; cours fait à la Faculté des  
« Sciences et recueilli par la sténographie ; revu par M. Gaultier  
« de Claubry, professeur de Chimie.

« *Avis des éditeurs.* — Le désir que nous avons de terminer la  
« publication de cet ouvrage presque aussitôt que le cours du  
« Professeur ; la promptitude avec laquelle il a fallu par consé-  
« quent corriger les épreuves ; et d'ailleurs la nécessité où nous  
« fûmes de recourir à une autre personne que le Professeur, pour  
« faire cette correction à laquelle il ne voulait pas se livrer lui-  
« même, ont été cause que plusieurs fautes d'impression se sont  
« glissées dans quelques-unes des livraisons que nous avons  
« adressées à nos souscripteurs.

« Ces fautes ont été depuis relevées avec soin par M. Gaultier  
« de Claubry, et nous en avons formé l'*errata* suivant, pour être  
« remis gratuitement à nos souscripteurs.

« Cet avis avait d'ailleurs dû être distribué dès les leçons car  
« des livraisons que l'on trouve à la Bibliothèque Nationale portent  
« mention d'un correcteur. »

« A propos de cette publication, il est piquant de souligner la  
« façon dont elle fut entreprise. La première leçon comportait en  
« complément de son titre : « recueillies et publiées par M. Mar-  
« met, sténographe ». 1<sup>re</sup> leçon : Des sels, Paris, Marmet, 1828,  
« in-8° de 13 pages (Bibliothèque Nationale R. 36.814). A la 3<sup>e</sup> leçon  
« on trouve après le titre développé une nouvelle mention :  
« Cours.... recueilli par une Société de Sténographes et revu  
« pour l'exactitude sténographique par M. Gaultier-de-Claubry.  
« 11<sup>e</sup> leçon : Les nitrates. Paris, Pichon et Didier, 1828, in-8° de  
« 23 pages (Bibliothèque Nationale R. 36.815).

« En effet, Gay-Lussac ne rédigeait pas les leçons de Chimie  
« qu'il professait à la Faculté des Sciences de Paris ; il les impro-  
« visait et des sténographes les enregistraient. Ce fut le nommé  
« Marmet qui recueillit et publia la 1<sup>re</sup> et la 2<sup>e</sup> leçons ; éditeur,  
« rue Pavée-Saint-André-des-Arts, n° 9. Il lit imprimer ces deux  
« leçons chez Pochard à Paris et les mit en vente chez Papinot,  
« chez Ponthieu et chez Lecointre, libraires à Paris. Après la  
« 2<sup>e</sup> leçon, Marmet fut remercié et remplacé par « une Société de  
« sténographie » qui fit réimprimer chez Huzard-Courrier à Paris,  
« les deux leçons déjà publiées et continua chez cet imprimeur la  
« publication du reste de l'ouvrage. Pichon et Didier étaient les  
« éditeurs ; la vente se faisait chez Papinot, libraire. Puis en 1833,  
« il y eut changement d'éditeur, mais les textes étaient restés

« identiques, puisqu'il ne s'agissait que des invendus de Pichon et Didier. »

Comme vous le voyez, la prise au vol, c'est le cas de le dire, des paroles du professeur ne date pas d'aujourd'hui. Il convient d'ajouter que pas plus qu'il y a quelques années où des sténographes prenaient et publiaient certains cours professés à Paris, la chose ne fut du goût de Gay-Lussac.

Ce savant protesta énergiquement dans un article inséré dans les *Annales de Chimie et de Physique*, (2<sup>e</sup> série, 1828, 37, 441) dès 1828, sous le titre :

« Observations de M. Gay-Lussac sur la publication de ses leçons de physique et de chimie par des sténographes. » Voici quelques passages :

« Depuis l'année dernière, il s'est établi à Paris un nouveau genre d'industrie. Des libraires font sténographier les leçons de quelques professeurs, et trouvent le moyen de servir leurs intérêts, sous le prétexte usé du bien public.

« Je ne sais jusqu'à quel point il est juste de s'approprier ainsi des leçons publiques, contre la volonté même du professeur, je n'examine point cette question. Mais il n'est pas indifférent que l'on sache que je n'ai pris aucune part à cette nouvelle spéculation de la librairie. »

On avait déjà sténographié ses leçons de physique. Il ajoute donc :

« On s'est borné à sténographier mes leçons de physique ; celles que je fais sur la chimie ont le même sort. Cette fois au moins le libraire, par la crainte qu'il avait, qu'à l'exemple de mon collègue M. Pouillet, je ne fisse des poursuites judiciaires, m'a demandé si je ne le troublerais pas dans son entreprise. Je l'ai rassuré pleinement à cet égard, en exigeant toutefois qu'il déclarât formellement que je ne voulais y prendre aucune part. Les premières leçons ont été si mal sténographiées qu'elles fourmillaient de contre-sens ; elles ont donc été refaites, et M. Gaultier de Claubry s'est chargé de revoir les sténographies. Je dois lui en savoir gré ; au moins mes leçons auront l'avantage de renfermer moins d'erreurs. D'après ces diverses circonstances, j'aurai gardé le silence sur la publication des leçons de chimie, si le libraire n'eût dit dans son prospectus que c'était seulement parce que je n'avais pas le temps de revoir mes leçons, que M. Gaultier de Claubry s'était chargé de ce soin, et si on ne m'eût pas rapporté qu'on ne manquait pas de faire entendre que je prenais part à leur publication. Je déclare donc que mes leçons de chimie sont imprimées contre mon gré ; que j'ai refusé les émoluments qu'on m'a offerts pour me faire coopérer à leur publication, et que je n'y prends absolument aucune part. »

Qui était Gaultier de Claubry dont il est question ? Ce nom ne vous est sans doute pas très familier. C'était un pharmacien, né en 1792, qui mourut en 1878, donc à un âge assez raisonnable ; il fut nommé en 1834 professeur adjoint pour la Chimie à l'Ecole de Pharmacie de Paris alors que Bussy était titulaire. Avant 1859 c'était lui qui enseignait la chimie organique ; le 2 décembre une

chaire de chimie organique fut créée, mais c'était pour la donner à Berthelot, en même temps que Gaultier de Claubry était lui-même nommé professeur titulaire de Toxicologie en remplacement de Caventou mis à la retraite.

Le nom de Gaultier de Claubry est cité d'une façon intéressante dans un mémoire de Liebig (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 2<sup>e</sup> série, 1823, 24, 317) sur l'argent et le mercure fulminants; Liebig était venu travailler à Paris en 1823; Thénard, tout en l'aidant de ses conseils, lui avait procuré une place dans le laboratoire de M. Gaultier de Claubry. « Je cite aussi avec reconnaissance, écrit Liebig » à la fin de son article, M. Gaultier de Claubry qui, avec la plus » grande complaisance, a mis à ma disposition tous les instruments dont j'avais besoin. »

Pour terminer avec de Claubry, j'ai eu la curiosité de voir ce qu'on en avait dit dans le Centenaire de l'Ecole de Pharmacie en 1903.

« Malgré un nombre considérable de mémoires et malgré la date » de sa mort encore récente, son nom est à peu près oublié » aujourd'hui; ce qui tient à ce qu'il s'était dispersé, s'occupant à » la fois de médecine, de pharmacie, de chimie, de météorologie » et de toxicologie.

« Il semble, de plus, que ses fonctions médicales aient imprimé » à ses recherches un peu de manque de précision qui existait » alors dans la médecine, et c'est ce qui a donné peu de durée à » son œuvre. »

Je m'excuse de remémorer ces vieilleries qui nous ont écarté du sujet.

Le mot racémique se trouve dans une des leçons, la 24<sup>e</sup>, du 2 juillet 1828, mais il y est écorché, ainsi d'ailleurs que celui de Kestner.

Dans le sommaire de cette leçon, on lit d'abord parmi nombre d'autres acides : « Acide racénique ». Ce n'est pas une faute accidentelle, car dans la leçon même (p. 23) on trouve ces lignes :

« Ce serait ici le lieu de parler de l'acide *racénique* qui accom- » pagne le tartre. On avait obtenu séparément cet acide; mais on » le regardait comme une substance inconnue : on supposait que » cette substance était produite par les agents employés pour pré- » parer l'acide tartrique, et qu'elle n'était pas un produit immédiat » des végétaux. M. Koestner m'en donna un échantillon, et j'ai » reconnu un nouvel acide qui précipite la chaux du chlorure de » calcium. »

« Sa composition est la suivante : 4 atomes de carbone, 5 atomes » d'oxygène, 2 atomes d'hydrogène. Il a pour nombre équivalent » 8,30707 (lire 830,707). Il forme des sels très remarquables : avec » la potasse et la soude il donne un sel semblable au sel de Sei- » gnette. D'après les nombreux essais que j'ai faits, cet acide est » isomorphe avec l'acide tartrique. »

On notera la composition exacte donnée pour l'acide, compte tenu des équivalents de l'époque. Elle correspond suivant l'habitude du moment à l'acide tartrique anhydre  $C_4H_4O_5$  (soit  $C_4H_6O_6$  moins  $H_2O$ ).

L'orthographe racénique vient sans doute de ce que les sténographes avaient mal entendu. Cette faute fut parmi celles que de Claubry avait relevées ; dans les *errata* annoncés on trouve, en effet, que p. 23, ligne 3, au lieu de « racénique » il faut lire « racénique ». A part l'accent que nous mettons maintenant, le vrai mot est écrit.

Il y a lieu de penser que Gay-Lussac avait choisi le mot racémique en le tirant du latin : *racemus* qui veut dire raisin, raisin en grappe. Il y a même en français le mot racème qui, pour les botanistes, veut dire grappe.

Un mot sur Kestner. La grande Encyclopédie attribue la découverte de l'acide racémique à Charles Kestner ; comme celui-ci vécut de 1803 à 1870, il faut en conclure qu'il avait 16 ans en 1819 alors qu'on vendait déjà le dit acide. J'ai essayé de savoir près de ses descendants si, réellement, le jeune Kestner travaillait déjà à l'usine à cet âge, au point d'en diriger les fabrications et d'avoir fait les observations et les séparations relatives à l'acide tartrique ? Je n'ai pu avoir le renseignement. Quoi qu'il en soit, la fabrique n'existait que depuis peu, car d'après la grande Encyclopédie, le père de Charles, fils de Charlotte Kestner, avait fondé l'usine de Thann en 1816 (il mourut en 1846). L'usine ne fonctionnait donc que depuis trois ans lorsqu'elle produisit l'acide racémique.

En tous cas, Ch. Kestner n'a rien fait connaître à ce sujet. En 1849, il écrivait à Pelouze (*C. R. Ac. Sc.*, 1849, 29, 526) qui lui avait demandé des renseignements sur l'acide racémique (paratartrique) : « L'acide paratartrique s'est produit pendant quelques années, depuis 1822 à 1824 à peu près... On a remarqué alors, surtout en hiver, des cristaux d'acide paratartrique, que nous séparions avec soin, parce qu'ils rendaient la cristallisation de l'acide tartrique confuse lorsqu'ils y restaient mêlés. » On remarquera le recul de la date de la découverte : 1822 à 1824 au lieu de 1819.

Après les recherches de Gay-Lussac et de Walchner que je vous ai citées, arrive le travail de Berzelius. Celui-ci fut publié en 1830 en allemand dans *Annalen der Physik und Chemie*, (1830, 19, 305) ; puis en 1831 en français dans nos *Annales de Chimie et de Physique*, (2<sup>e</sup> série, 1831, 46, 113), après avoir été communiqué à l'Académie des Sciences de Suède (Kongl. Vetensk. Acad. Handl, 1830, p. 49). On sait qu'il y est confirmé que l'acide tartrique et l'acide racémique ont la même composition et c'est à ce propos que Berzelius créa les mots isomère, isomérisation, qui tiennent tant de place en chimie organique.

Berzelius emploie en allemand le mot Traubensäure c'est-à-dire « acide de la grappe de raisin » qui traduit exactement acide racémique. Ce mot n'est pas de Berzelius, c'est pourquoi sans doute il éprouva le besoin de le changer en acide paratartrique et celui des sels en paratartrates, expressions qui furent effectivement très employées. Traubensäure avait été introduit par Gmelin dans son « *Handbuch der theoretischen Chemie* » (3<sup>e</sup> édit., t. 2, p. 53), publié en 1829, Walchner, en 1827, lui ayant communiqué les résultats de ses investigations.

Les titres des mémoires de Berzelius sont à noter :

→ *Aux Annalen der Ph. und Chem.* — Ueber die Zusammensetzung der Weinsäure und Traubensäure (John's Säure aus den Vogesen)...

→ *Aux Annales de Chim. et de Phys.* — Composition de l'acide tartrique et de l'acide racémique (Traubensäure)...

Il est curieux de noter comment Berzelius parle de l'acide racémique : « Voici, dit-il, en abrégé l'histoire de cet acide peu connu » jusqu'ici. Une personne à Thann, petite ville du département du Haut-Rhin, qui s'occupait de la préparation en grand de l'acide tartrique, trouva qu'avec l'acide tartrique ordinaire il cristallisait une portion d'un autre acide qui était moins soluble, Cette personne le prit pour de l'acide oxalique, et chercha à le placer comme tel dans le commerce. John est le premier qui en ait parlé en 1819. »

Liebig qui participait à la rédaction du « *Magazin für Pharmazie* » (dit de Geiger et Liebig) analysa aussitôt le travail de Berzelius et en une note, en bas de page (1831, 35, 35) crut dévoiler l'anonymat dont Berzelius avait couvert l'auteur de la découverte. « Il est surprenant dit-il, que jusqu'à présent on n'ait pas encore nommé l'auteur de la découverte de cet acide, devenu si important depuis les recherches de Berzelius; celui-ci est M. Kestner, un fabricant de produits chimiques très distingué et très connu, à Thann près de Mulhouse, en Haute-Alsace. » Dans cette note, Liebig, fait aussi observer que Gay-Lussac avait déterminé la composition exacte de l'acide racémique.

A mon avis, Berzelius n'avait pas voulu désigner l'auteur involontaire de la pseudo-fraude qui avait entouré la naissance de l'acide racémique. Enfin, le témoignage de Berzelius qu'il s'agit bien de l'acide des Vosges de John montre qu'en reportant à 1822-1824, à peu près, la découverte de l'acide racémique, Charles Kestner n'était pas fixé sur l'époque exacte et cela rend très probable l'opinion que ce soit son père qui ait fabriqué réellement le premier l'acide racémique, car il serait étrange que Charles Kestner eût oublié la date de la découverte, s'il l'avait faite lui-même. Ce qui ne veut pas dire qu'il ne s'y soit intéressé vivement, mais plus tard.

Quoi qu'il en soit, c'est cette venue d'acide qui permit toutes les recherches que l'on fit plus tard.

Dans son mémoire, Berzelius avait noté que l'acide tartrique et l'acide racémique différaient en ce que le premier est anhydre et le second, hydraté, et il termina par un appel aux cristallographes.

« La chose importante dans ces recherches, conclut-il, après avoir assigné les caractères chimiques de l'acide racémique et de l'acide tartrique, est de découvrir jusqu'où s'étend l'isomorphie ou l'hétéromorphie des combinaisons correspondantes de ces deux acides avec les autres corps. Bien que j'aie exposé jusqu'ici quelques résultats qui semblent prouver que ces deux acides sont hétéromorphes, j'ai encore trop peu d'expérience dans ce genre important de recherches pour donner à ce fait la

« certitude nécessaire, et je laisse à décider la question aux personnes qui s'occupent plus que moi de ce sujet. »

Son appel aux cristallographes fut amplement entendu et devait avoir des répercussions insoupçonnables. Les acides tartrique et paratartrique et leurs sels furent l'objet au point de vue cristallographique de recherches approfondies, de la part de de La Provostaye et de Mitscherlich. Enfin, Biot, en 1838, apporta un nouveau fait important (*Ann. Chim. et Phys.*, 2<sup>e</sup> série, 1838, 69, 22), c'est que l'acide tartrique et ses sels agissent sur la lumière polarisée alors que l'acide racémique et les racémates sont inactifs.

La conjugaison des connaissances cristallographiques et optiques relatives à ces corps fut l'origine des immortelles recherches de Pasteur sur lesquelles je m'appesantirai moins.

On sait que Pasteur fit un examen méthodique des tartrates et racémates alcalins simples ou doubles. Il reconnut qu'ils avaient à peu de chose près les mêmes angles, les mêmes modifications, comme s'il existait un groupe moléculaire commun à tous les racémates et que ce groupe soit le même que dans les tartrates.

Toutefois, si l'on compare tous les tartrates, dit-il, les extrémités seules sont différentes, et de plus sont hémiedriques. Au contraire, dans la pluralité des paratartrates on ne trouve rien qui annonce l'hémiedrie de ces sels. Ainsi donc : hémiedrie et présence de pouvoir rotatoire, holoédrie et absence de pouvoir rotatoire vont de pair.

On sait que ce fut un examen incomplet du paratartrate de sodium et d'ammonium fait par Mitscherlich en 1844 (*C. R.*, 1844, 19, 720), qui fut le point de départ de la grande découverte de Pasteur relatée en 1848 (*C. R.*, 1848, 26, 535; *Ann. Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, 1848, 24, 442). Mitscherlich avait trouvé ce sel inactif, ce que Biot avait confirmé, mais il lui avait aussi attribué les mêmes caractères cristallographiques qu'au tartrate. C'était une exception aux règles tirées des autres sels.

« Par le plus grand des hasards, dit Pasteur, M. Mitscherlich a été induit en erreur, et M. Biot à son tour. Le paratartrate de soude et d'ammoniaque dévie le plan de polarisation; seulement, parmi les cristaux provenant d'un même échantillon, il en est qui dévient à gauche, d'autres à droite, et quand il y en a autant d'une espèce que de l'autre, la solution est inactive, les deux déviations contraires se compensant. »

« Voici maintenant la différence cristallographique de ces deux espèces de cristaux. Ils sont tous hémiedriques; mais il y en a qui sont hémiedres à droite, d'autres à gauche, et la déviation dépend, pour le sens, de cette dissymétrie. Quand je veux une déviation à droite, je choisis les cristaux hémiedres à droite; quand je veux une déviation à gauche, je choisis les cristaux hémiedres à gauche. Il m'est arrivé aussi de ne pas avoir de déviation; c'est que j'avais pris des cristaux mêlés, sans faire aucun choix. »

Dans un deuxième mémoire (*C. R.*, 1849, 28, 477), Pasteur va se servir du mot racémique et l'étendre aux acides que l'on isole après le dédoublement spontané du sel de sodium et d'ammonium.

« L'acide paratartrique ou racémique est bien réellement formé  
« de deux acides distincts... Je propose d'appeler, dit-il, *acide*  
« *lévoracémique* l'acide qui dévie à gauche, *acide dextroracémique*  
« l'acide qui dévie à droite le plan de polarisation des rayons  
« lumineux. L'acide dextroracémique est l'acide tartrique ordi-  
« naire. » Pasteur emploie les mêmes mots dans un second mé-  
moire (*C. R.*, 1849, 29, p. 297) tout en faisant observer que l'on  
pourrait aussi appeler lévotartrique l'acide lévorracémique. Dans  
un mémoire publié peu après (*Ann.* [3], 1851, 31, 89) Pasteur dans  
une note en bas de page écrit : « Je préfère aujourd'hui et j'ai  
« employé dans le cours de ce mémoire, les expressions acide  
« tartrique droit, acide tartrique gauche. Cette nomenclature est  
« plus claire, elle exprime les faits d'une manière plus saillante et  
« plus juste, elle se prête mieux également aux découvertes ulté-  
« rieures possibles dans ce genre d'études. »

Il me reste à dire quelques mots sur les recherches que lit  
Pasteur relativement à l'origine de l'acide racémique. Cette origine  
l'intriguait beaucoup, car si la première apparition de l'acide racé-  
mique fut tout accidentelle, comme le signale Kestner, elle fut  
abondante « Je savais, dit Pasteur (*C. R.*, 1853, 36, 19), que  
« M. Kestner, vers 1820, en avait obtenu de telles masses, qu'il  
« l'avait expédié par centaines de kilogrammes. »

Ce qui n'empêchait pas qu'il fût assez rare dans les laboratoires  
puisque dans une note de 1849 (*C. R.*, 1849, 29, p. 297) Pasteur  
écrit, faisant allusion à ses recherches sur la nature de l'acide racé-  
mique :

« J'étais parvenu, entre autres résultats, à extraire de l'acide  
« paratartrique ou racémique, inactif par la lumière polarisée,  
« deux acides déviant l'un à droite, l'autre à gauche le plan de  
« polarisation des rayons lumineux. Mais j'avais obtenu ces deux  
« acides en quantité si petite, que la déviation maximum qu'ils  
« m'avaient offerte ne dépassait pas un degré. »

« Aujourd'hui, grâce à l'obligeance avec laquelle M. Kestner,  
« l'auteur de la découverte de l'acide racémique, a bien voulu  
« mettre à ma disposition une quantité notable de cet acide, je  
« puis soumettre à l'Académie une étude détaillée des deux acides  
« auxquels il donne naissance... Je dois attacher d'autant plus de  
« prix à l'obligeance de M. Kestner que ce singulier acide racé-  
« mique ne se produit plus. »

Ceci prouve que l'on avait gardé à l'usine de Thann un peu du  
fameux acide et en même temps que Pasteur croyait formellement  
que c'était Ch. Kestner qui avait découvert l'acide racémique,  
puisque le père était mort en 1846.

Toutefois, Pasteur entreprit des voyages pour visiter les fabriques  
de Fikenstsch, de Redtenbacher, de Nach, de Seybel à l'étranger ;  
il en revint convaincu que l'acide racémique existait tout formé  
dans les tartres et que pour le retrouver il convenait de partir de  
tartres bruts ou des ultimes eaux-mères de la préparation de  
l'acide tartrique. Charles Kestner lui en apporta bientôt la preuve  
en partant de tartres bruts de Toscane et d'eaux-mères d'une  
fabrique qui utilisait des tartres de Saintonge ; il récolta plusieurs

kilogrammes d'acide racémique qui permettaient de pourvoir aux besoins de Pasteur.

Dès lors, les travaux sur l'acide racémique allaient pouvoir se poursuivre en toute quiétude, mais Pasteur allait par de nouvelles recherches montrer qu'on pouvait à la rigueur se passer de l'acide racémique lui-même.

En effet, en 1851, la Société de Pharmacie de Paris avait eu l'heureuse idée de vouloir décerner un prix de 1500 francs à l'auteur du mémoire où se trouveraient résolues les questions suivantes :

1° Existe-t-il des tartres qui contiennent l'acide racémique tout formé?

2° Déterminer les circonstances dans lesquelles l'acide tartrique pourrait être transformé en acide racémique?

Je crois que si on avait voulu donner d'avance le prix à Pasteur, on n'eût pu mieux choisir le thème. La première question était résolue par les recherches de Pasteur sur l'origine de l'acide tartrique ; ce qui est piquant c'est que au cours de son exposé il avait inséré cette phrase : « J'attachais infiniment d'importance à ce qui se rapportait, de près ou de loin, à l'origine mystérieuse de l'acide de Thann. Je dois dire d'autre part, que, malgré l'incertitude qui régnait sur ce point, je jugeais comme impossible dans l'état actuel de la Science, la transformation de l'acide tartrique en acide racémique. »

Cette note étant du 3 janvier 1853. Pasteur pouvait se donner bientôt lui-même un heureux démenti ; le 6 juin de la même année, il écrivait à Biot qu'il avait réussi à transformer l'acide tartrique en acide racémique, résolvant ainsi la deuxième question de la Société de Pharmacie de Paris. Le travail parut à l'Académie des Sciences de Paris le 1<sup>er</sup> août suivant (*C. R.*, 1853, **37**, 162).

Pasteur effectuait la transformation par chauffage prolongé, 5 à 6 heures à 170°, du tartrate de cinchonine. « Heureusement, dit-il, l'expérience a donné tort à mes déductions théoriques ». Mais chose singulière, et fort heureuse, la même opération m'a fourni également des quantités très notables d'acide tartrique inactif », son acide détordu comme il disait.

Il va de soi qu'il eut le prix. Le rapport fut présenté par Grassi (*J. de Phie et de Chimie*, 3<sup>e</sup> série, 1853, **24**, 387). Nous y apprenons que Pasteur opérait sur 400 gr. de tartrate de cinchonine. Valléry-Radot nous rapporte que Pasteur, alors Professeur à la Faculté des Sciences de Strasbourg, consacra la moitié de ses 1500 francs à l'achat d'instruments que son laboratoire était trop pauvre pour acquérir. Pasteur avait pour ressources annuelles 1200 francs sous la rubrique : frais de cours. Encore, sur cette somme devait-il prélever le salaire de son garçon de laboratoire.

Je ne fais maintenant que signaler, mais sans l'omettre puisque l'acide racémique en est le motif, que Pasteur découvrit en 1853 le moyen de le scinder par les alcaloïdes (*Ann. Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, 1853, **38**, 437) et en 1858, cet autre fait fondamental que des fermentations appropriées attaquent l'acide racémique



en ne détruisant que la fraction dextrogyre (*C. R.*, 1858, **46**, 615; 1860, **51**, 298).

Il ne reste plus qu'à dire comment ce mot racémique, substantif ou adjectif, s'est généralisé; c'est encore à Pasteur qu'on doit cette extension.

Dans un mémoire (*Ann. Chim. Phys.*, 3<sup>e</sup> série, 1852, **34**, 30) sur les acides aspartique et malique naturels et synthétiques paru en 1852, Pasteur ayant montré que ces derniers étaient inactifs, ajoute :

« Je propose de distinguer ces acides et leurs dérivés par les noms « actuellement dans la Science, en ajoutant seulement les « expressions *actif* et *inactif*. Ainsi on dira : *acide malique actif*, « *acide aspartique actif*; *acide malique inactif*, *acide aspartique* « *inactif* ».

Puis plus tard en 1861, à propos de la transformation de l'acide succinique en acide malique (*Ann. Chim. et Phys.*, 3<sup>e</sup> série, 1861, **61**, 484) Pasteur écrit :

« Je m'empresse de mentionner ici un scrupule que j'ai toujours « eu en ce qui concerne l'acide malique que j'ai appelé inactif. « Est-ce bien un acide malique inactif par nature? Ne serait-ce « pas l'acide malique inactif par compensation, le *racémique* « *malique*, si je puis ainsi parler? On le saura dès que les quatre « acides maliques auront été obtenus ».

Et, en note, se rapportant à cette expression de racémique malique, Pasteur écrit :

« Que l'on me passe cette mauvaise locution. Je regrette chaque « jour davantage que nous n'ayons pas encore de dénominations « univoques, applicables d'une manière générale, pour exprimer « le fait de la dissymétrie moléculaire, le sens dans lequel elle « s'exerce, ou son absence dans les groupes moléculaires qui « constituent les corps composés. »

« Ce serait peut-être à moi d'oser, le premier combler cette « lacune. Mais c'est un périlleux honneur de créer des mots nou- « veaux dans notre langue. Le mieux, s'emble-t-il, serait d'ajouter « au nom de l'espèce type des syllables euphoniques qui caracté- « riseraient l'état des quatre variétés sous lesquelles on peut les « rencontrer. »

L'honneur était peu périlleux; conformément aux idées de Pasteur nous disons parfaitement acide *r*-malique ou acide malique racémique, acide *d*-malique, ou acide malique droit, acide tartrique inactif, acide tartrique droit ou *d*-tartrique, exactement comme il le proposait.

---

## EXTRAIT DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU 26 AVRIL 1941.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Le procès verbal de la Séance précédente est adopté.

Sont nommés membres MM. HUBERT, PELOU et MICHEL.

Sont présentés pour être nommés membres :

MM. BOST, BOURRIER, CHAMARD-BOIS, DELBES, FÉNEANT, GRABER, HALPERN, HUSSON, LIBERMANN, MAYER, PAILLARET, RAMAT, RIVAT-LAHOUSSE, M<sup>lle</sup> VUILLERMOZ, Ingénieurs-Chimistes aux Usines chimiques Rhône-Poulenc, présenté par MM. C. POULENC et GRILLET.

M. VIEL (Guy), Ingénieur E.P.C.I., avenue Pasteur, Bagneux (Seine), présenté par MM. LEBBAU et GUÉRIN.

M. JACQUÉ, Répétiteur à l'Ecole Polytechnique, 17, rue Descartes, Paris, présenté par MM. DUBRISAY et DUPONT.

M. A. CAGNIANT, Ingénieur E. P. C. I., 1, Square Vermeuse, Paris (5<sup>e</sup>), présenté par M<sup>me</sup> Ramart et M. BUU-HOI.

BUREAU CENTRAL DES RECHERCHES DU SECRÉTARIAT D'ÉTAT AU RAVITAILLEMENT, 8, boulevard des Invalides, présenté par MM. GUILLEMET et PRÉCEPTIS.

Les plis cachetés suivants ont été déposés ; le 4 avril par M. André ETIENNE (N° 832) ; le 12 avril par M. R. LOISY (N° 833).

Le PRÉSIDENT fait part du décès d'Edgar DE LAIRE ancien Président de la Société Chimique de France dans les termes suivants :

La Société Chimique de France, si durement éprouvée tout récemment par la perte d'un de ses Présidents d'Honneur, Auguste Béhal, est touchée maintenant par un nouveau deuil ; l'un de ses anciens Présidents, M. Edgar DE LAIRE vient de lui être enlevé après une longue maladie au cours de laquelle son activité était allée en décroissant progressivement.

La figure de M. DE LAIRE était des plus familières pour un grand nombre d'entre nous. Il appartient à la génération des industriels qui a précédé la nôtre et il a été de ceux qui ont compris et appliqué en précurseurs avisés cette alliance de la science et de l'industrie qui nous paraît aujourd'hui si parfaitement normale, mais qui pourtant a comporté de la part des premiers scientifiques qui l'ont admise et exercée ouvertement un certain courage et une sagacité méritante de la part des industriels qui l'ont, à l'origine adoptée.

La vie de M. DE LAIRE a été remplie par la préoccupation constante des questions touchant à la chimie et plus particulièrement à la chimie organique et contrairement à ce qui a pu se produire parfois dans le domaine de l'industrie, il a été, lui, toujours séduit

surtout par les aspects de nouveauté des problèmes chimiques susceptibles de présenter des chances d'applications industrielles.

Travailleur infatigable, l'ascétisme de son existence, sa volonté si simple et si continue, son assiduité à la poursuite d'une tâche qui de toute évidence ne lui apportait pas uniquement et toujours des satisfactions, ont fait de sa vie un exemple impressionnant et plein de grandeur.

Chacun de ses collaborateurs admettait de grand cœur sa conception ferme et calme de la poursuite d'un travail dont la perfection n'exigeait, au gré du chef, jamais trop d'efforts.

Il a su faire de sa maison un organisme familial par excellence, non seulement parce que les siens sont devenus les plus assidus et intimes collaborateurs, mais aussi, parce que le personnel travaillant à ses côtés pendant de longues années a pu concevoir que cette famille élargie, l'englobait finalement, en quelque façon,

Edgar DE LAIRE est né à Paris le 19 décembre 1860 d'une famille implantée dans le Bourbonnais, mais venue d'Auvergne et par sa mère d'une famille de marins normands. Il fit ses études à Stanislas, entra n° 1 en 1878 à l'école des Haras du Pin d'où il sortit major en 1880. Il démissionna en 1887 pour seconder son oncle Georges de Laire qui venait de fonder les Fabriques de Laire.

Georges de Laire avait poursuivi pendant de nombreuses années des recherches sur les matières colorantes et avait ainsi acquis une expérience de la chimie organique qu'il orienta par la suite, vers la production des composés odorants. Dès 1876 il brevetait un procédé de préparation de la vanilline synthétique à partir de l'acétylisoeugénol; puis, pendant une dizaine d'années des composés organiques odorants synthétiques apparaissaient successivement, constituant la création d'une industrie nouvelle dans notre pays et justifiant pleinement la raison d'être de la maison qu'il avait fondée.

C'est dans ce temps qu'Edgar DE LAIRE commença à faire partie de l'usine pour, après quelques années consacrées à l'étude de la chimie, soit à Paris, soit à Berlin avec Tiemann et Noelting, en prendre la direction en 1891.

Baur en 1888 avait breveté le premier musc artificiel. Les additions à ce brevet furent déposées au nom de de Laire et Cie.

Tiemann en 1892 déposa plusieurs patentes destinées à protéger les résultats pratiques de ses recherches sur les nombreux composés de la série Ionone, Edgar DE LAIRE collabora activement à ces travaux ainsi que Georges de Laire qui continuait l'étude des constituants de la racine d'Iris. Edgar DE LAIRE obtint le brevet américain pour l'iso-ionone. Des licences pour les brevets Ionone anglais et français lui furent concédées et constituèrent le point de départ d'additions que les FABRIQUES DE LAIRE déposèrent à leur tour.

Ce développement des FABRIQUES DE LAIRE en France prenait une importance de plus en plus nette, il entraîna par la diffusion des composés synthétiques une augmentation notable de la production des parfums naturels, ceux-ci étant nécessaires à ceux-là pour leur conférer les qualités de finesse qui sont indispensables.

Par voie de conséquence les parfumeries célèbres de notre pays se créèrent ou prirent des essors nouveaux,

Il est remarquable, en effet, ainsi qu'on l'a souvent observé que, dans le domaine des corps odorants les deux industries, naturelle et synthétique, au lieu de se nuire ou de se stériliser l'une l'autre, comme cela s'est produit pour les matières colorantes, se sont au contraire dès le début, entr'aidées et favorisées réciproquement, et ces circonstances favorables, se sont vérifiées depuis constamment.

La participation d'Edgar de LAIRE à ces heureux résultats fut récompensée en 1900 par sa nomination au grade de Chevalier de l'Ordre de la Légion d'Honneur.

Mais si Edgar de LAIRE considérait avec attention les travaux qui se poursuivaient hors de notre pays, ceux des savants français retenaient toutefois par-dessus tout son intérêt.

Dès les premières années de ce siècle le développement des usines de LAIRE devient important; en effet, en 1901, Edgar de LAIRE donnait à son usine du 15<sup>e</sup> arrondissement à Paris une extension considérable, en la dédoublant par la création de l'usine actuelle plus étendue d'Issy-les-Moulineaux.

Cette dernière usine fut à son tour ensuite très vite augmentée par la construction de celle beaucoup plus importante encore, de Calais.

L'ampleur donnée ainsi par Edgar de LAIRE aux ateliers et laboratoires des FABRIQUES de LAIRE s'harmonisait avec les développements successifs des sujets nouveaux traités et la variété des fabrications entreprises, dont certaines des plus importantes, telle celle du phosgène, composé qui trouve de si nombreux emplois en industrie organique.

Des licences de procédés les plus modernes pour la fabrication du camphre artificiel les ont conduites à produire au cours de ces dernières années la totalité du camphre synthétique consommé dans notre pays qui s'est enrichi ainsi d'une des plus belles et des plus élégantes mises au point d'une fabrication extrêmement délicate.

La fabrication en France du café décaféiné fut aussi introduite dans notre pays.

Les amicales relations du monde savant pour la personne d'Edgar de LAIRE ont continué d'orienter tout naturellement au cours de ces dernières années vers sa maison, nombre de découvertes dont un certain nombre n'ont pas fait l'objet de brevets, mais dont d'autres comme les dérivés cyclopentényliques de la Compagnie de Béthune ont été protégés par des patentes.

Passionné par les travaux de recherches qu'il favorisait de toutes ses forces, Edgar de LAIRE a donc été à l'origine d'un grand nombre de plis cachetés et de brevets de corps et de procédés.

Avec un libéralisme très large et par intuition de la parenté chimique étroite de nombreux médicaments vis-à-vis de beaucoup de corps odorants, Edgar de LAIRE a favorisé la préparation de quantités de composés thérapeutiques, ressortissant à des fabrications très variées de matières premières pour la parfumerie, qui, souvent

par de légères transformations de leurs molécules, constituent des produits pharmaceutiques.

Enfin les matières plastiques synthétiques ont aussi été l'objet de ses préoccupations dès les premières années de ce siècle.

Président de la Société Chimique de France en 1913, Edgar de LAIRE fut nommé en 1917 Membre du Comité des Produits Chimiques et promu Officier de la Légion d'Honneur en 1921.

Il lit partie de nombreuses Sociétés scientifiques et prit une part très active dans les organisations syndicales et corporatives de l'industrie chimique.

Il fut membre du Jury lors de nombreuses expositions internationales.

Une telle variété dans son activité si soutenue a constitué le meilleur enseignement pour tous ceux qui ont entouré Edgar de LAIRE et surtout pour ses fils MM. Jean et François de LAIRE, qui depuis bien des années déjà l'ont suppléé, puis remplacé dans ses fonctions d'administrateur et de directeur des usines de LAIRE.

Nous demandons à M<sup>me</sup> Edgar de LAIRE et aux familles de ses fils d'agréer à nouveau l'expression de nos sentiments de tristesse profonde.

Le PRÉSIDENT donne la parole à M. DUBRISAY pour une Conférence *Sur les produits mouillants*.

Théorie élémentaire du mouillage. Applications diverses (pénétration des liquides dans les canaux étroits, flottation, etc.). Produits mouillants : définition, caractères des produits mouillants. Relations entre le pouvoir mouillant et la tension superficielle.

Nature des corps qui abaissent la tension superficielle de l'eau en s'y dissolvant. Ce que l'on peut dire de leur constitution chimique.

Les agents mouillants modernes. Leur nature. Leur préparation. Leurs propriétés.

Cet exposé, se rapportant en grande partie aux travaux du conférencier, fut suivi avec le plus grand intérêt par l'auditoire. Longuement applaudi, il donna lieu à une intéressante discussion et sera publié dans un prochain *Bulletin*.

M. N. LOZAC'H expose ensuite *une nouvelle synthèse totale de l'alloocimène*.

Par condensation de l'acétylène sur la méthyléthylcétone nous avons obtenu le méthyl-3 pentine-1 ol-3. Par action de l'aldéhyde isobutyrique sur le magnésien de cet alcool, nous avons préparé le diméthyl-2,6 octine-4 diol-3,6. Ce glycol fut hydrogéné en présence de nickel de Raney en diméthyl-2,6 octène-4 diol-3,6 qui fut ensuite déshydraté par chauffage.

Dans les produits de déshydratation nous avons caractérisé de l'alloocimène, qui fut identifié avec celui provenant de la pyrolyse du pinène à l'aide de leurs dérivés maléiques et de leurs spectres Raman.

SÉANCE DU 9 MAI 1941.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres : MM. BOST, BOURRIER, CHAMARD-BOIS, DELBES, FENÉANT, GRABER, HALPERN, HUSSON, LIBERMANN, MAYER, PAILLARET, RAMAT, RIVAT-LAHOUSSE, VIEL, JACQUÉ, CAGNIANT, M<sup>lle</sup> VUILLERMOZ et le BUREAU CENTRAL DES RECHERCHES du SECRÉTARIAT D'ÉTAT AU RAVITAILLEMENT.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M<sup>lle</sup> BAILLY (Marie-Cécile), Pharmacien, Licenciée ès-sciences physiques, 134, boulevard Saint-Germain, Paris (6<sup>e</sup>), présentée par MM. O. BAILLY et R. DELABY.

M. FRANKE, Chef du Laboratoire de la Coopérative pharmaceutique française, 24, rue Amelot, Melun (Seine-et-Marne), présenté par MM. VELLUZ et R. DELABY.

M. TAYBAU (Francis), Chargé de Conférences à la Faculté de Médecine et de Pharmacie, 63, cours Pasteur, Bordeaux (Gironde), présenté par M. MACHEBŒUF et M<sup>lle</sup> FAURE

La Société a reçu les ouvrages suivants :

*Recueil des Normes de Symboles* (U 1-4 à U 1-9 et U 1-51), édité par l'ASSOCIATION FRANÇAISE DE NORMALISATION, novembre 1939.

*Notice sur le laboratoire pour la recherche scientifique aux Ultra-Pressions jusqu'à 100.000 kg/cm<sup>2</sup> et Résumé des Travaux scientifiques de James BASSET*, Imprimerie Moderne de Dreux, 1941.

M. POREMSKI, au nom de M. SANNIÉ et au sien, fait un exposé. « *Sur les spectres Raman des acides  $\alpha$ -aminés* ».

Les auteurs se sont attachés à préciser la structure des acides  $\alpha$ -aminés en tentant d'interpréter les spectres Raman de leurs solutions. Lorsqu'on étudie ces corps en solutions aqueuses neutre, alcaline et acidifiée (certains en solution alcoolique), on constate que leur structure interne subit des changements très caractéristiques en fonction du pH du milieu. En solution alcaline, les acides  $\alpha$ -aminés se présentent sous forme d'ions doubles, la charge positive étant portée par le groupement  $-\text{NH}_3^+$ . En solution neutre, les molécules existent sous une forme en résonance, avec un pont d'hydrogène entre le groupement azoté et le carboxyle. Cette forme de résonance est analogue à celle adoptée par les auteurs pour les ions des acides  $\alpha$ -alcools en milieu alcalin. En solution acide on régénère par blocage de la fonction azotée la forme acide normale qui peut, malgré le pH peu élevé du milieu, s'associer (tout au moins en partie) en dimères comme le font les acides gras.

Les bétaines étudiées parallèlement présentent, au point de vue de l'effet Raman, les mêmes propriétés que les acides  $\alpha$ -aminés : de plus, ces propriétés varient de la même manière en fonction du milieu. Il y a donc une parenté intime entre les deux séries de corps, et les différences entre-eux ne sont dues qu'au degré de substitution à l'azote.

M. DULOU, aux noms de MM. G. DUPONT, G. THUET et au sien, communique sur « *l'isomérisation et la polymérisation du pinène par les terres activées* ».

Les auteurs font l'historique de la question qui a déjà été abordée par d'assez nombreux auteurs. Ils donnent les résultats que leur ont fourni l'étude de l'action sur le pinène de la terre à foulon et surtout d'une terre d'origine française activée par divers procédés.

L'action sur le pinène conduit aux produits suivants :

1° produits d'isomérisation : Camphène, Limonène (dipentène) :

2° produits de polymérisation : diterpènes, triterpènes, etc...

Les auteurs étudient l'influence des divers facteurs :

Température.

Quantité et activité du catalyseur, etc..., sur les proportions des divers produits obtenus.

M. H. P. GUÉRIN fait une communication intitulée « *Sur les arsénates alcalino-terreux. Etude du système  $As_2O_5$ -OCa-OH<sub>2</sub> entre 17° et 90°* ».

L'intérêt que présente la connaissance des diagrammes d'équilibre du système  $As_2O_5$ -OCa-OH<sub>2</sub>, pour la préparation industrielle des arsénates de calcium utilisés en agriculture comme insecticides a suscité déjà différentes recherches, dont les conclusions ne sont pas toujours concordantes. En outre on constate certaines lacunes. Il nous a donc paru intéressant de reprendre cette étude, en opérant d'abord à la température ordinaire, à laquelle le système n'avait pas été examiné jusqu'ici, puis à 40, 60 et 90°.

Les différentes phases solides en équilibre à ces diverses températures ont été caractérisées, soit par la méthode des restes, soit par l'analyse directe. Cinq d'entre elles n'avaient pas été signalées jusqu'ici :  $2As_2O_5 \cdot 5OCa \cdot 10OH_2$ ,  $2As_2O_5 \cdot 5OCa : 5OH_2$ ,  $(AsO_4)_2Ca_3 \cdot 4OH_2$ ,  $As_2O_5 \cdot 4OCa \cdot 5OH_2$  et  $As_2O_5 \cdot 4OCa \cdot OH_2$ . Un nouvel hydrate de l'arséniate bicalcique instable et susceptible de se transformer soit en pharmacolithe, soit en haidingerite, a été également isolé :  $(AsO_4)_2Ca_2H_2 \cdot 6OH_2$ .

Nous avons déduit des résultats de cette étude, les modes de préparations, par action directe de l'acide sur la chaux en suspension aqueuse, des divers arsénates de calcium, dont nous avons par ailleurs déterminé un certain nombre de propriétés.

---

SÉANCE DU 23 MAI 1941.

*Présidence de M. VAVON, Vice-Président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés membres de la Société :

M<sup>lle</sup> BAILLY, MM. FRANKE et FAYEAU.

Est présenté pour être nommé membre :

M. MAZUYER (Gabriel), chimiste-parfumeur, 24, rue de Pétrograde; présenté par MM. L. PALFRAY et S. SABBATY.

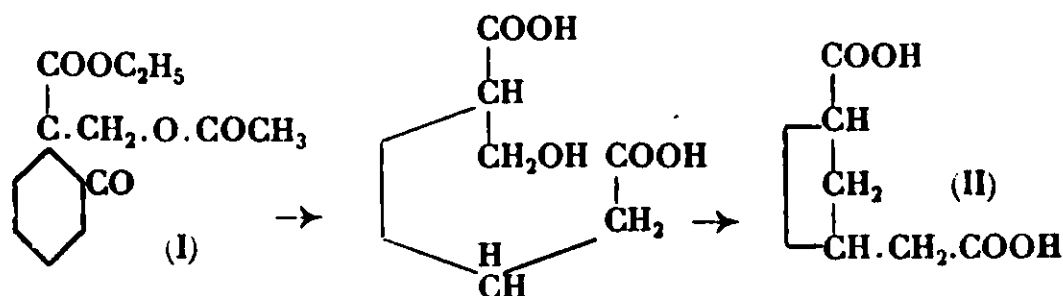
M. GAULT présente le livre suivant :

*Les travaux récents d'analyse et de synthèse organiques et la chimie des parfums de 1935 à 1938*, par Hermine et Sébastien SABBATY, docteurs ès sciences. Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1941.M. H. GAULT, en son nom et celui de M. K. W. HONG, expose ses « *recherches dans la série de la cyclohexanone* ».

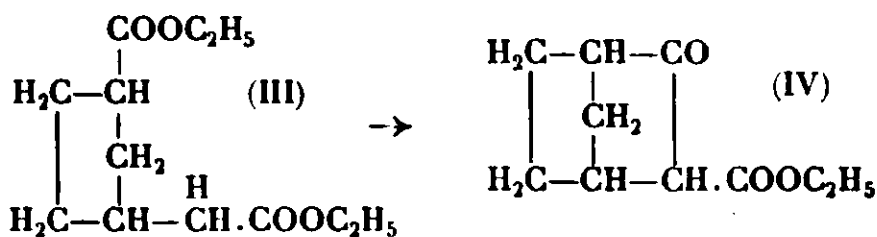
L'ester cyclohexanone-1 carboxylique-2 se condense facilement avec le formaldéhyde avec formation de l'ester méthylol-2 cyclohexanone-1 carboxylique-2 et, par acétylation consécutive, du dérivé acétylé correspondant (I).

L'hydrolyse alcaline de ce dérivé acétylé qui s'accompagne d'une rupture du cycle hexanonique et d'une désydratation intramoléculaire donne naissance à un diacide  $C_8H_{12}O_4$  (F. 85°) (II), isomère de l'acide homo-nor-camphorique préparé par Hintikka et Komppa (F. 137°-137°5) (C. 1918, 1, 370).

Voici le mécanisme de formation de cet acide :



Son ester diéthylique (III) se cyclise par action du sodium, avec formation d'un isomère de l'ester nor-camphre carboxylique (IV)

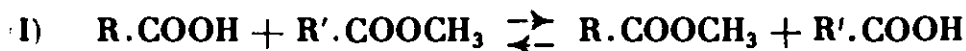


dont nous étudions les propriétés et en particulier d'hydrolyse.



M. A. CHABLAY, au nom de M. H. GAULT et au sien, communique les résultats d'une « *étude des phénomènes d'acidolyse. Relation entre l'acidolyse et l'estérification* ».

Par action d'un acide organique  $R-CO OH$  sur un ester méthylique  $R'-COOCH_3$ , nous avons abouti à la réaction d'équilibre :



pour laquelle nous avons déterminé la constante  $K$  d'équilibre. Ces phénomènes d'acidolyse suivent la loi du déplacement de l'équilibre par variation de concentration.

D'autre part, dans le but d'établir une relation entre l'acidolyse et l'estérification directe, nous avons déterminé les constantes d'équilibre des réactions (II) et (III) de deux acides de la même série vis-à-vis de l'alcool méthylique, en présence d'un solvant neutre, le dioxane, pour maintenir une phase liquide homogène :



$K_1$  et  $K_2$  étant les constantes d'estérification, nous avons trouvé que l'on a sensiblement :

$$K = \frac{K_1}{K_2} = 1.$$

comme conséquence, on peut dire qu'un même alcool se partage également entre deux acides de la même série.

M. BUU-HOI, aux noms de MM. JANICAUD, P. CAGNIANT et au sien, fait une communication intitulée « *Contribution à la chimie des médicaments antilépreux* ».

De nombreux travaux ont montré que l'activité spécifique du chauimoogra est due à la présence dans ces huiles de divers acides gras dérivés du cyclopentène : acides hydnocarpique, chaulmoogrique, gorlique. Ce que l'on sait des relations fines qui lient l'activité thérapeutique des molécules à leur structure fait penser qu'il serait peut-être possible d'exalter les propriétés antilépreuses des acides naturels précités par des transformations convenables de leurs molécules.

Les auteurs rapportent les premières expériences qu'ils ont faites dans ce domaine, ainsi que les résultats préliminaires qu'ils ont obtenus dans la synthèse totale de l'acide hydnocarpique.

## Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

SÉANCE DU 3 AVRIL 1941.

*Présidence de M. GÉNEVOIS, Vice-Président.**Sur la culture du soja en Gironde ; par L. GÉNEVOIS.*

A la demande du Centre National de la Recherche Scientifique, nous avons cultivé une soixantaine de variétés de Soja en Gironde, à Lamarque (Médoc), pendant l'état 1940. Deux variétés ont été semées sur des terres à vignes, dites terres de graves ; l'ensemble du lot a été cultivé sur une bonne terre maraîchère, terre sablonneuse, riche en humus, et fraîche durant l'été par la proximité du plan d'eau (60 à 80 cm. de profondeur). Les sojas semés sur terre à vigne ont donné un rendement en graines insignifiant ; la plupart des pieds n'ont pu mûrir leurs graines normalement, la sécheresse du terrain pendant les mois de juin et juillet ayant paralysé en effet la végétation. Par contre, sur terre maraîchère, le développement des sojas a été excellent ; les variétés d'origine française, provenant de la ferme de M. Roudet, ont donné des rendements en grains intéressants ; certaines variétés hâtives, ont pu être récoltées dès la fin septembre, alors que le semis avait été tardif (début de mai) ; les autres ont été récoltées à la mi-octobre. Deux variétés, d'origine brésilienne, ont donné des rendements en graines, par pied, tout à fait remarquables (60 g. de grains par pied dans certains cas, contre 4 à 20 g. pour les variétés françaises).

D'autres variétés brésiennes, trop tardives pour le climat du Sud-Ouest, ont donné leurs fleurs fin octobre seulement, trop tard pour monter à graines, le rendement en fourrage vert, fin octobre, a atteint 3 kg. environ au mètre carré (30 tonnes à l'hectare).

Les quantités de graines obtenues, dans chaque variété, ont été trop faibles pour qu'il fût possible d'en distraire une partie pour des analyses chimiques, eu égard à la nécessité d'étendre les essais en 1941. Toutefois, la teneur en huile des graines de soja étant toujours voisine de 20 0/0, on peut espérer, avec des variétés convenablement sélectionnées, donnant trois tonnes de graines à l'hectare, obtenir 600 kg. d'huile à l'hectare ; il sera sans doute possible d'élever encore le rendement, puisque le rendement de nos meilleures variétés a été de 6 tonnes à l'hectare, dans la mesure où l'on peut extrapoler à la grande culture le résultat obtenu sur quelques pieds. Le soja peut donc devenir une plante industrielle dans le Sud-Ouest, à condition de limiter cette culture aux bonnes terres maraîchères, et de sélectionner les variétés suffisamment hâtives et à grand rendement. Moyennant ces précautions, la culture du soja peut apporter à notre industrie un appoint d'huile, de caséine et de lécithine des plus intéressants, à des prix raisonnables.

L'extension possible de cette culture, compte tenu à la fois des terres cultivables et des débouchés possibles, peut être estimée entre 10.000 hectares et 50.000 hectares.

*Sur le pouvoir réducteur des vins ;*

par L. GATET et L. GÉNEVOIS.

L'un de nous, en collaboration avec L. Gay (1), a étudié, en 1939, les propriétés de l'acide dioxymaléique et de ses dérivés d'oxydation, et de décarboxylation, l'acide dioxytartrique, l'acide glyoxylcarbonique et l'aldéhyde glyoxylique. L'acide dioxymaléique donne avec la dinitrophénylhydrazine à froid, et à l'abri de l'oxygène, une dinitrophénylhydrazone, soluble dans le bicarbonate de sodium saturé de  $\text{CO}_2$ , le carbonate de sodium et l'alcool, F. 174°.

L'acide dioxytartrique donne une bis-dinitrophénylhydrazone ayant les mêmes propriétés de solubilité, F. 225° environ; ce dérivé s'obtient sans précaution spéciale vis-à-vis de l'oxygène de l'air. Si on prépare la dinitrophénylhydrazone de l'acide dioxymaléique, au contact de l'air, on obtient le dérivé de l'acide dioxytartrique, l'acide dioxymaléique s'oxydant plus rapidement qu'il ne réagit avec le dérivé d'hydrazine.

L'acide glyoxylcarbonique produit par l'oxydation ferrique à froid de l'acide dioxymaléique donne une bis-dinitrophénylhydrazone F. 273°, ayant les mêmes propriétés de solubilité que les précédentes hydrazones. Si l'on prépare au-dessus de 50° la dinitrophénylhydrazone de l'acide dioxymaléique, ou celle de l'acide dioxytartrique, on obtient le dérivé de l'aldéhyde glyoxylique.

D'autre part, en milieu bicarbonaté, la cystéine réduit l'acide dioxytartrique en acide dioxymaléique.

Il est possible de titrer l'acide dioxymaléique par son pouvoir réducteur, vis-à-vis du dichlorophénol-indophénol. Ce pouvoir réducteur se distingue de celui de l'acide ascorbique et des autres réducteurs, en ce qu'il est bloqué par l'hydroxylamine. Il faut avoir soin de bloquer ensuite l'hydroxylamine en excès, qui réduit le dichlorophénol-indophénol, par l'acétylacétone. Il faut remarquer que l'acide dioxymaléique ne réagit rapidement que sous sa forme énol comme réducteur, tandis que sa forme cétone réduit lentement le dichlorophénol. On peut titrer la totalité du corps, en mettant un excès de colorant oxydant, attendant 90 minutes environ et titrant en retour l'excès de colorant.

Nous disposons donc de 6 caractères pour reconnaître et doser l'acide dioxymaléique et ses dérivés :

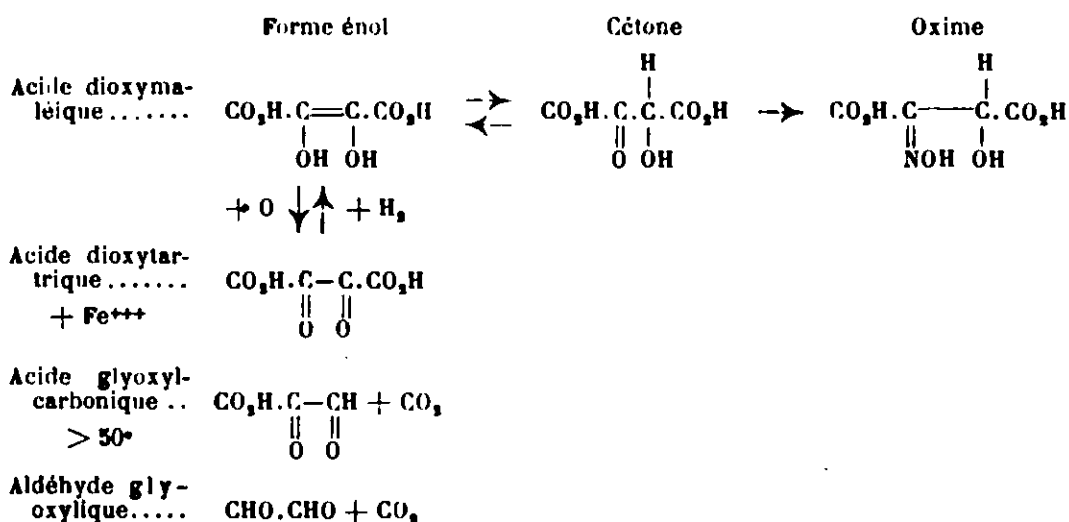
1° Les dinitrophénylhydrazones, obtenues à l'abri de l'air, au contact de l'air et à chaud :

2° Le pouvoir réducteur rapide bloquable par l'hydroxylamine et le pouvoir réducteur lent vis-à-vis du dichlorophényl-indophénol. D'autre part, l'oxydation par l'air, et la réduction ultérieure par la cystéine en milieu bicarbonaté.

(1) L. GAY et L. GÉNEVOIS, Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux. Procès-verbaux de la séance du 2 février 1939.

Le tableau suivant résume les réactions envisagées :

TABLEAU.



Rappelons que l'acide ascorbique donne sous sa forme oxydée, une bis-dinitrophénylhydrazone insoluble dans le bicarbonate de sodium saturé de  $\text{CO}_2$ , F. 270°, que son pouvoir réducteur n'est pas bloquable par l'hydroxylamine, et que son hydrogène réagit d'une manière pratiquement instantanée vis-à-vis du dichlorophénolindophénol. Donc, les 5 premières propriétés décrites de l'acide dioxymaléique le distinguent de l'acide ascorbique.

Nous avons recherché l'acide dioxymaléique et l'acide ascorbique dans les vins Charentais des récoltes 1938, étudiées en 1939 et 1940, étudiées en janvier-mars 1941. Nous avons choisi ces vins, parce que préparés en l'absence de bisulfite. Nous avons régulièrement trouvé des quantités d'acide ascorbique faibles, et assez constantes, de l'ordre de 5 à 9 mg. par litre, sous forme réduite dans le vin non aéré.

Nous avons trouvé de l'acide dioxymaléique en quantités très variables, dans les vins de première pression de 10 à 20 mg. ; la teneur en fer de ces vins est de 3 à 7 mg. Dans les vins de presse hydraulique, on trouve de 20 à 40 mg. de Fe, de 60 à 100 mg. d'acide dioxymaléique.

La préparation à l'abri de l'air des dinitrodérivés donne, pour tous ces vins, la dinitrophénylhydrazone de l'acide dioxymaléique ; si l'on agite le vin à l'air, on obtient le dérivé de l'acide dioxytartrique, et avec les vins de presse hydraulique, la dinitro de l'acide glyoxylcarbonique, ou un mélange de ces deux derniers dérivés.

D'autre part, on observe les phénomènes suivants : En abandonnant au contact de l'air en couche mince un vin normal, le pouvoir réducteur disparaît en quelques heures et reparait par la cystéine entièrement ; en oxydant au contraire un vin de presse hydraulique, très riche en fer, on observe que le pouvoir réducteur diminue légèrement, puis augmente.

Le processus de formation de l'acide dioxymaléique s'explique par l'oxydation de l'acide tartrique par les sels ferriques : dans les

vins normaux, l'acide dioxymaléique se reforme beaucoup plus lentement que l'oxydation par l'air; dans les vins riches en fer, le processus de formation de l'acide dioxymaléique fait équilibre au processus d'oxydation. L'acide dioxytartrique s'accumule dans le liquide, puis se détruit en acide glyoxylcarbonique sous l'action des sels ferriques.

Le vin oxydé au contact de l'air, donne par simple addition de parasulfophénylhydrazine, la réaction jaune de la tartrazine. Cette réaction est caractéristique des corps  $\alpha$  dicétones en général, et non de l'acide dioxytartrique en particulier. On obtient cette réaction avec l'acide déhydroascorbique, l'acide glyoxylcarbonique et la réductone. Cette réaction ne peut donc être utilisée, lorsque l'on se trouve en présence d'un mélange de corps, pour des dosages spécifiques.

*Détection du germe dans les farines panifiables ;*  
par A. DANGOUMAU et P. BERTRAND.

Par l'introduction du germe dans les farines panifiables. L'expert chimiste est maintenant appelé à résoudre une question étrangère à ses techniques habituelles. Nous croyons bien faire en indiquant sommairement aux lecteurs de cette revue, un procédé qui sera décrit plus complètement dans le Bulletin de la Société Botanique de France.

Une petite quantité de la farine à essayer est introduite dans un tube à essai et humectée par quelques centimètres cubes du Carmino vert de Mirande dont voici la formule d'après Dop et Gautier (Manuel de technique Botanique, p. 108),

|                                                 |                    |
|-------------------------------------------------|--------------------|
| Carmin aluné de Grenacher .....                 | 10 cm <sup>3</sup> |
| Solution aqueuse de vert d'iode à 0,75 0/0..... | 1 cm <sup>3</sup>  |

Après 5 à 10 minutes laver à l'alcool à 90°, examiner au microscope entre lame et lamelle. Le phénomène de la double coloration apparaît très nettement. Les particules du germe sont colorés en violet. Les noyaux cellulaires apparaissent en violet foncé. Les fragments d'enveloppe (péricarpe) sont teintés en vert. L'assise protéique se colore aussi en violet mais elle est facilement identifiée par sa structure morphologique.

La technique proposée par le Dr Bomant, de Marseille, au muci carmin, ne convient pas à la détection du germe.

*Dosage des cendres dans les farines par « pesée directe » ;*  
par A. DANGOUMAU.

La rareté des métaux précieux utilisés dans les incinérations de matières végétales, nous conduit à exposer une méthode de dosage dite par « pesée directe » étudiée par de nombreux auteurs américains et par nous-même.

Cette méthode consiste à obtenir par incinération au rouge sombre des cendres floconneuses, — la fusion des cendres provoque ton-

jours des pertes et ne permet pas la pesée directe. — Ces cendres sont transportées, soit directement sur le plateau de la balance (obligatoirement d'un type à amortisseurs) soit sur tout autre support de poids connu.

Ainsi les variations de tares dues aux récipients servant à l'incinération sont évitées et l'équilibre thermique entre la substance pesée et la balance est facilement et rapidement obtenu. On notera que l'usage des poids dans l'évaluation finale est inutile, les lectures sont faites directement sur l'échelle micrométrique, les pesées sont ainsi promptes et sûres.

Dans de très rares cas l'hygroscopicité des cendres de certaines farines ne permet pas l'emploi du procédé.

Voici à titre d'exemple la moyenne des résultats obtenus par le Dr Collatz sur 30 farines Nord Américaines.

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| Pesée directe .....              | 0,6867 |
| Pesée en capsule de platine..... | 0,6870 |

Sur 19 farines françaises étudiées au Laboratoire Municipal de Bordeaux :

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| Pesée directe .....              | 0,441  |
| Pesée en capsule de platine..... | 0,4437 |

*Technique.* — Dans une capsule en nickel, peser une quantité de farine à l'ordre de 10 g. (une précision supérieure à  $\pm 5$  mmg. est inutile).

Porter la capsule sur la partie antérieure d'un moufle de Cotton réglé à la température du rouge sombre (550°) la farine brûle et charbonne. Placer alors, le vase au 2/3 du moufle que l'on maintient ouvert pendant toute l'opération.

L'incinération est complète, pour les farines panifiables actuelles en 3 heures environ.

La capsule est transférée dans un exsiccateur à chlorure de calcium où elle est maintenue 1/4 d'heure environ.

Les cendres sont détachées à l'aide d'une micro spatule (une aiguille triangulaire, convient très bien) et versées sur un support taré convenable par balayage à l'aide d'un pinceau très fin.

La pesée est faite par lecture de l'échelle micrométrique de la balance.

#### *Dosage du sel dans les pains ordinaires et de régime;*

par A. DANGOUMAU.

L'incinération du pain, provoque une perte de chlorure quelles que soient les précautions prises pour réaliser une combustion lente et à température aussi peu élevée que possible. Certains adjuvants de la calcination exagèrent même les pertes. L'addition de carbonate de calcium est impuissante à fixer tout le chlore. Seule la méthode de Bernardini et Gauthier (*Giorn. Chim. Appl.*, 1931, 13, 7), calcinification en présence de potasse permet d'obtenir des résultats exacts, mais la calcination est alors très difficile et fournit un charbon spongieux et hygroscopique presque imbrutable. L'au-

teur par une addition d'oxyde de magnésie a amélioré cette technique.

On opérera ainsi : à 5 g. de poudre de pain on ajoute 0,5 g. d'oxyde de magnésie puis on humecte la masse par 2,5 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique de potasse à 64 g. par litre. Après évaporation de l'alcool au B. M. ou incinère sans précautions spéciales. La combustion est très aisée. On dose les chlorures par une quelconque méthode. On tient compte de l'évaluation des chlorures déterminés sur les cendres obtenus par ailleurs, pour ajouter au poids de cendres la différence entre les deux dosages de chlorures.

*Détermination de l'amidon dans les pains ;*  
par A. DANGOUMAU.

Les nouvelles dispositions légales fixant les teneurs en farine de différents produits fabriqués : pains de régime, biscuits, conduisent à procéder à un dosage négligé ordinairement celui de l'amidon.

Ayant utilisé la technique préconisée par Fleury et Boeldieu (*An. Fais. et Fraudes* 1928, t. 21), l'auteur a obtenu des résultats insuffisants. Les erreurs tiennent à une hydrolyse incomplète, il vaut mieux recourir à la méthode de Fresenius décrite par Balland (*Les Aliments*. t. 1, p. 6) qui hydrolyse en tubes scellés pendant 3, 6, 9 heures et confronte les dosages obtenus.

Par ailleurs les défécations au plomb (liqueur de Courtonne) et au sulfate de mercure donnent les mêmes résultats si on tient compte du volume des précipités d'après la technique décrite par Morel (*Précis de techniques chimiques*, p. 335).

*Dosage du sucre dans les biscuits ;* par A. DANGOUMAU.

Les méthodes préconisées couramment pour le dosage du sucre dans les biscuits et les produits panifiés, utilisent l'épuisement par l'eau, à froid ou à chaud de la matière pulvérisée. Ces techniques conduisent, par suite de la présence d'amidon soluble formé au cours de la fabrication, à des résultats erronés par excès. Une méthode donnant des résultats corrects, consiste à épuiser au Soxhlet la poudre de biscuit en présence de carbonate de calcium et de sable calciné ; d'abord par l'éther, pour éliminer les graisses ajoutées, puis par l'alcool à 70°. On chasse l'alcool par ébullition, en milieu neutre et on procède au dosage des sucres avant (glucose) et après (saccharose) hydrolyse par l'acide sulfurique.

---

# RAPPORT

SUR LES COMPTES DE L'EXERCICE 1940

PRÉSENTÉ PAR LA COMMISSION DES FINANCES

Composée de

MM. DUCHEMIN, THESMAR, JOLIBOIS,

BAILLY, rapporteur,

G. DUPONT, président, et DELABY, secrétaire général.

---

Chers Collègues,

Les comptes de l'année 1940 que nous avons à soumettre à votre approbation se soldent par un excédent de recettes de 130.218 fr. 20.

Cet excédent est-il nécessaire de le dire, ne traduit, hélas, que la pénible obligation dans laquelle nous nous sommes trouvés, l'année dernière, de réduire considérablement l'importance de nos deux *Bulletins* Mémoires et Documentation, passés respectivement, ainsi que le signale, dans son rapport annuel, notre Rédacteur en Chef, de 1726 à 993 pages et de 928 à 480 pages.

Le déficit par lequel s'étaient soldés nos Comptes de l'exercice 1939 et qui, nous le rappelons s'élevait à la somme de 51.410 fr. 60 a été, une fois de plus, comblé par les mêmes généreux donateurs qui, les années précédentes, avaient en des circonstances analogues, traduit par un geste semblable, le bienveillant intérêt qui les a toujours fidèlement animés envers la Société Chimique de France.

**Recettes.** — Elles se sont élevées à 876.073 fr. 67 inférieures de 67.169 fr. 56, seulement, à celles de l'année précédente et légèrement supérieures à celles de l'avant-dernier exercice.

**Cotisations et droits d'entrée.** — Leur total est de 236.385 fr. 45 inférieur de 76.730 fr. 30 à celui de l'année 1939 et de plus de 73.000 francs à la recette inscrite sous cette rubrique à notre budget prévisionnel. Cette constatation est, à la fois, la conséquence de la diminution des adhésions en baisse de 49 unités et de celle des cotisations des membres tant français qu'étrangers passés, respectivement, de 1215 à 1025 et de 215 à 104.

**Rentes et intérêts des comptes-courants.** — Les premières s'élèvent à 41.844 fr. 91 accusant une moins-value de près de 5.000 francs



provenant du non encaissement des coupons du deuxième semestre de la rente Belge 3 0/0 de l'importante donation Solvay et les seconds n'atteignent que 855 fr. 80, en baisse de 1.520 fr. 81 par suite de l'amenuisement de nos fonds en dépôt à la Caisse d'Épargne.

*Comptes du Bulletin.* — La subvention qui nous est allouée par diverses Industries Chimiques, est en diminution de 12.750 francs et nos abonnements et ventes d'années et numéros accusent une moins-value atteignant, au total, 83.645 fr. 02 et de l'ordre de près de 45 0/0.

Cette chute ne provient pas seulement de la diminution du nombre de nos abonnés français et étrangers, passés respectivement de 169 à 91 et de 506 à 387, mais aussi, du fait que de nombreux abonnements étrangers n'ont pas encore été réglés. En l'absence d'une ventilation complète des comptes de nos éditeurs, nous avons de ce chef prévu un manque de recettes que, sur leurs conseils même, nous avons évalué à 30 0/0 du montant des abonnements dont il vient d'être fait mention.

Outre l'adjonction d'une rubrique nouvelle concernant un versement de la Fondation Le Bel s'élevant à 15.000 francs, nous avons, dans ce chapitre des recettes affectées au *Bulletin*, à faire deux heureuses constatations au sujet des subventions de la Fédération Nationale des Associations de Chimie et du Centre National de la Recherche Scientifique en augmentation, la première de 5.000 tr. et la seconde de 100.000 francs.

Une fois de plus, nous nous acquitterons d'un impérieux devoir en assurant de notre profonde gratitude M. le Directeur et MM. les Administrateurs du Centre National de la Recherche Scientifique dont le geste de bienveillante sollicitude envers notre Société constitue le trait le plus saillant de ce rapport, MM. les Industriels qui veulent bien fidèlement continuer à subventionner notre budget, la Fédération des Associations de Chimie de France qui, comme les années précédentes, nous a remis la totalité de la subvention qu'elle reçoit de la Confédération des Sociétés Scientifiques françaises pour la documentation chimique et M. Paul FREUNDLER, Administrateur de la Fondation Le Bel.

**Dépenses.** — Elles s'élèvent à 745.855 fr. 47 inférieures de 248.798 fr. 36 à celles de l'exercice de 1939.

Il convient de signaler la disparition de la rubrique Réunions annuelles et Congrès et la réduction sensible de diverses dépenses.

Les frais d'impression du *Bulletin* sont en diminution de 252.697 fr. 65 s'élevant à 272.151 fr. 25 au lieu de 524.848 fr. 90, en corrélation avec la réduction de nos deux *Bulletins*, signalée au début de ce rapport.

Cette réduction aurait dû, semble-t-il, entraîner une diminution de nos achats de papier qui, cependant, dépassent de 17.708 fr. 60 ceux de l'exercice 1939. Mais notre précédent rapport n'a-t-il pas signalé que cet exercice avait largement bénéficié de stocks anté-

rieurement constitués et fait prévoir la nécessité de nouveaux achats sur la base de prix en hausse considérable.

Les indemnités des Rédacteurs de notre Bulletin documentation, par suite de la réduction considérable du nombre des extraits, sont passées de 78.852 fr. 95 à 31.702 fr. 60, en diminution de 47.150 fr. 35.

Enfin et surtout, convient-il d'attirer l'attention sur l'importante réserve de 250.000 francs pour les tables heptennales 1934-1940. En prenant la décision d'affecter à cet objet une somme de cette importance, votre Commission a voulu porter à un total plus en rapport avec la dépense qu'entraînera la publication de ces tables, dont la période est déjà révolue, les réserves précédemment constituées dans ce but et qui ne figuraient plus dans nos comptes que par un report de 43.310 fr. 20.

*Réserves pour affectations spéciales.* — A part ce qui vient d'être dit au sujet de l'annuité pour tables heptennales, il n'y a rien à signaler au sujet de ces réserves.

*Portefeuille.* — La composition de notre portefeuille n'a subi aucune modification au cours de l'exercice 1940.

*Proposition de résolution.* — En définitive, nous vous prions, Chers Collègues, de bien vouloir ratifier les comptes qui viennent de vous être présentés et qui se soldent finalement par un excédent de recettes de 130.218 fr. 20 et d'adresser à notre distingué Secrétaire Général, M. le P<sup>r</sup> DELABY, l'expression de la profonde et sincère reconnaissance de tous les Membres de la SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE. Retenu en zone non occupée M. BOUCHONNET n'a pu, en effet, continuer à s'acquitter des devoirs de sa charge. M. le P<sup>r</sup> DELABY n'a pas hésité à les assumer à sa place et a consacré, sans compter, ses soins les plus dévoués et les plus éclairés à l'Administration des Finances de notre Société.

*Budget prévisionnel.* — Le budget prévisionnel que nous soumettons à votre appréciation fait ressortir un reliquat disponible pour la publication de nos Bulletins et de nos Tables d'un peu plus de 800.000 francs. C'est à 130.000 près, environ, la somme que nous avons dû consacrer au même objet en 1940.

Formulons l'espoir que les hausses de toutes sortes qui pèsent de plus en plus lourdement sur toutes les dépenses ne détruisent pas cette marge de prudence et qu'il nous soit permis, l'année prochaine à pareille époque, de vous présenter un budget en équilibre.

## COMPTES DE L'EXERCICE 1940

## RECETTES

## Recettes ordinaires.

|                                      |            |            |
|--------------------------------------|------------|------------|
| Cotisations et droits d'entrée ..... | 296 385 45 |            |
| Rentes sur l'Etat.....               | 41 844 91  |            |
| Intérêts des comptes courants .....  | 855 80     |            |
|                                      |            | 279 086 16 |

## Recettes affectées spécialement au Bulletin.

|                                                                                    |           |            |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------|
| Subventions des Industries Chimiques .....                                         | 105 430 " |            |
| Abonnements .....                                                                  | 93 106 51 |            |
| Ventes d'années et numéros divers..                                                | 11 281 "  |            |
| Subvention pour extraits (Fédération N° des Associations de Chimie de France)..... | 120 000 " |            |
| Subvention de la Caisse Nationale de la Recherche scientifique.....                | 250 000 " |            |
| Versement Fondation Le Bel.....                                                    | 15 000 "  |            |
|                                                                                    |           | 594 817 51 |

## Recettes extraordinaires.

|                                      |         |            |
|--------------------------------------|---------|------------|
| Droits de garde des plis cachetés... | 170 "   |            |
| Don anonyme .....                    | 2 000 " |            |
|                                      |         | 2 170 "    |
| Total .....                          |         | 876 078 67 |

## DÉPENSES

---

|                                           | fr.    | c.        |
|-------------------------------------------|--------|-----------|
| Indemnité de Secrétariat.....             | 3 600  | .         |
| — Trésorerie.....                         | 1 440  | .         |
| — des Agents .....                        | 12 600 | .         |
| Contribution à la Maison de la Chimie.... | 1 500  | .         |
| Assurances .....                          | 235    | 25        |
| Gratifications diverses.....              | 690    | .         |
| Frais de correspondance.....              | 2 704  | 60        |
| Impressions diverses .....                | 862    | 60        |
| Cotisation à la Fédération.....           | 500    | .         |
| Droits de garde des titres.....           | 2 166  | 90        |
| Dépenses diverses.....                    | 1 986  | 87        |
|                                           | <hr/>  | 28 286 22 |

|                                |       |          |
|--------------------------------|-------|----------|
| Réserves pour prix Adrian..... | 2 000 | .        |
| — — Schutzenberger.....        | 166   | 65       |
| — — Ancel.....                 | 600   | .        |
| — — Leblanc .....              | 250   | .        |
| — — Fondation Friedel.....     | 6 101 | .        |
|                                | <hr/> | 9 117 65 |

### *Compte du Bulletin :*

|                                              |                |           |
|----------------------------------------------|----------------|-----------|
| Impression du <i>Bulletin</i> .....          | 272 151        | 25        |
| Factures papier (Clairefontaine et Navarre). | 78 221         | 95        |
| Frais d'expédition du Bulletin .....         | 10 533         | 80        |
| Abonnements aux périodiques.....             | 1 102          | .         |
|                                              | <hr/>          | 362 009 . |
| <i>A reporter.....</i>                       | <i>399 412</i> | <i>87</i> |

fr. c.  
*Report* ..... 399 412 87

*Indemnités des Rédacteurs :*

|                                      |         |    |            |
|--------------------------------------|---------|----|------------|
| Rédacteur en chef.....               | 7 200   | •  |            |
| — — adjoint.                         | 6 000   | •  |            |
| Contrôle des périodiques.            | 4 800   | •  |            |
| Rubrique Chimie Biologique.....      | 6 000   | •  |            |
| Rubrique Chimie Physique.....        | 7 200   | •  |            |
| Rubrique Chimie Organique.....       | 6 000   | •  |            |
| <i>Bulletin</i> (documentation).     | 31 702  | 60 |            |
| Tables annuelles.....                | 27 540  | •  |            |
| Annuité pour tables décennales ..... | 250 000 | •  |            |
|                                      |         |    | 346 442 60 |
| Total.....                           |         |    | 745 855 47 |
| Excédent de recettes.....            |         |    | 130 218 20 |
| Total.....                           |         |    | 876 073 67 |

## FONDS RÉSERVÉS POUR AFFECTATIONS SPÉCIALES

|                                                                                                    | SITUATION<br>AU<br>31 DÉCEMBRE<br>1939. | 1940.      | DISTRIBUÉ<br>OU<br>EMPLOYÉ<br>EN 1940. | SITUATION<br>AU<br>31 DÉCEMBRE<br>1940. |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------|----------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                                                                                    | fr. c.                                  | fr. c.     | fr. c.                                 | fr. c.                                  |
| Tables heptennales .....                                                                           | 43 310 20                               | 250 000 "  | 8 755 20                               | 284 555 "                               |
| Réserve pour Bibliothèque.....                                                                     | 12 557 80                               | " "        | " "                                    | 12 557 80                               |
| — Prix Schutzenberger.....                                                                         | 333 15                                  | 166 65     | " "                                    | 499 80                                  |
| — — Adrian.....                                                                                    | 1 500 "                                 | 2 000 "    | " "                                    | 3 500 "                                 |
| — — Ancel.....                                                                                     | 2 235 02                                | 600 "      | " "                                    | 2 835 02                                |
| — — Leblanc.....                                                                                   | 500 "                                   | 250 "      | " "                                    | 750 "                                   |
| — Fondation Le Bel.....                                                                            | 10 000 "                                | " "        | " "                                    | 10 000 "                                |
| — — Friedel.....                                                                                   | 36 606 "                                | 6 101 "    | " "                                    | 42 707 "                                |
| Rachats de cotisations.....                                                                        | 6 097 61                                | " "        | " "                                    | 6 097 61                                |
| Réserve pour traductions.....                                                                      | 9 500 "                                 | " "        | " "                                    | 9 500 "                                 |
| Réserve Monument Silva.....                                                                        | 4 300 "                                 | " "        | " "                                    | 4 300 "                                 |
| Réserve (excédent de recettes<br>1935).....                                                        | 10 242 01                               | " "        | " "                                    | 10 242 01                               |
|                                                                                                    | 137 181 79                              | 259 117 65 | 8 755 20                               | 387 544 24                              |
| Excédent de dépenses (1938).....                                                                   |                                         | 628 37     |                                        |                                         |
| — — (1939).....                                                                                    |                                         | 51 410 60  |                                        |                                         |
|                                                                                                    |                                         | 52 038 97  |                                        |                                         |
| Balance des comptes : Remboursement ano-<br>nyme de l'excédent de dépenses (1938 et<br>1939) ..... |                                         | 52 038 97  |                                        |                                         |
| Excédent de recettes (1940) .....                                                                  |                                         |            |                                        | 130 218 20                              |
| Total.....                                                                                         |                                         |            |                                        | 517 762 44                              |
| A la Caisse d'Epargne .....                                                                        |                                         | 38 976 67  |                                        |                                         |
| Aux Chèques postaux .....                                                                          |                                         | 78 217 50  |                                        |                                         |
| C. N. E. P. ....                                                                                   |                                         | 399 624 82 |                                        |                                         |
| En caisse.....                                                                                     |                                         | 943 45     |                                        |                                         |
|                                                                                                    |                                         | 517 762 44 |                                        |                                         |

## BUDGET PRÉVISIONNEL POUR L'ANNEE 1941

### Recettes

|                                                                                  | fr.            | c.       |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|
| Cotisations et droits d'entrée.....                                              | 200 000        | "        |
| Rentes sur l'Etat, arrérages et intérêts sur obligations.....                    | 40 000         | "        |
| Abonnements Masson.....                                                          | 60 000         | "        |
| Subventions des Industries chimiques.....                                        | 100 000        | "        |
| Subventions de l'Etat et du Centre National de la<br>Recherche Scientifique..... | 370 000        | "        |
| Subventions de l'Union des Industries Chimiques...                               | 120 000        | "        |
| Ventes d'années du <i>Bulletin</i> .....                                         | 5 000          | "        |
| <b>Total des recettes.....</b>                                                   | <b>895 000</b> | <b>"</b> |

### Dépenses

|                                                                                     | fr.            | c.       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|----------|
| Indemnité de Secrétariat.....                                                       | 3 600          | "        |
| — Trésorerie.....                                                                   | 1 440          | "        |
| — des Agents.....                                                                   | 14 400         | "        |
| Assurances.....                                                                     | 500            | "        |
| Conférences.....                                                                    | 3 000          | "        |
| Gratifications diverses.....                                                        | 2 000          | "        |
| Frais de recouvrements, de correspondance, etc.....                                 | 8 000          | "        |
| Impressions diverses.....                                                           | 4 000          | "        |
| Cotisation à la Fédération nationale de chimie.....                                 | 500            | "        |
| Droits de garde des titres.....                                                     | 2 500          | "        |
| Divers.....                                                                         | 5 000          | "        |
| Réserve pour Prix Adrian.....                                                       | 2 000          | "        |
| — — Schutzenberger.....                                                             | 166            | 65       |
| — — Leblanc.....                                                                    | 250            | "        |
| — — Ancel.....                                                                      | 600            | "        |
| Réserve pour fondation Friedel.....                                                 | 6 101          | "        |
| Indemnité du Rédacteur en chef.....                                                 | 7 200          | "        |
| — Rédacteur en chef Adjoint.....                                                    | 6 000          | "        |
| Contrôle des Périodiques.....                                                       | 4 800          | "        |
| Rubrique Chimie Physique.....                                                       | 7 200          | "        |
| — — Organique.....                                                                  | 6 000          | "        |
| — — Biologique.....                                                                 | 6 000          | "        |
| Reliquat utilisable pour la publication du <i>Bulletin</i> et<br>de ses tables..... | 803 742        | 35       |
| <b>Total des dépenses.....</b>                                                      | <b>895 000</b> | <b>"</b> |

## RAPPORT

### sur l'activité du Bulletin de la Société Chimique durant l'année 1940.

L'impression du *Bulletin de la Société Chimique de France* s'est considérablement ressentie des tragiques événements que nous avons vécus au cours de l'année passée.

La publication qui avait déjà dû être ramenée à un numéro trimestriel du fait de la mobilisation, a été totalement interrompue au mois de Juin. Les démarches auprès des autorités d'occupation pour obtenir l'autorisation de paraître, entreprises dès le retour du Secrétaire Général et du Rédacteur en chef ont pu aboutir au mois de décembre 1940 grâce à l'entremise de M. FOURNEAU qui a bien voulu assurer, en outre, malgré ses multiples occupations, le rôle de censeur de nos Bulletins. Nous ne saurions trop le remercier de la peine qu'il s'est donné et de la diligence qu'il apporte à l'examen de notre périodique, lui assurant ainsi une parution à nouveau régulière.

L'impression des mémoires originaux et des extraits de documentation a subi une forte diminution au cours de l'année 1940, conséquence des difficultés de liaison avec les auteurs et les collaborateurs, de l'impossibilité de se procurer la plupart des périodiques étrangers et de la limitation du nombre de pages qui nous a été imposée dès le début de 1940.

#### Bulletin « Mémoires ».

|                                     | Nombre<br>de pages | Nombre<br>de titres |
|-------------------------------------|--------------------|---------------------|
| Mémoires et Notes.....              | 778                | 107                 |
| Conférences, Exposés d'actualité... | 86                 | 3                   |
| Bibliographie .....                 | 9                  | 12                  |
| Rapports annuels.....               | 9                  | 2                   |
| Procès-verbaux des Séances .....    | 94                 |                     |
| Tables auteurs Mémoires .....       | 8                  |                     |
| Tables Matières Mémoires .....      | 9                  |                     |
|                                     | <hr/> 993 pages    |                     |

#### Bulletin « Documentation ».

|                       | Nombre de pages | Nombre d'extraits   |
|-----------------------|-----------------|---------------------|
| Chimie physique. .... | 132             | 1238                |
| — minérale.....       | 18              | 194                 |
| — organique.....      | 202             | 1296                |
| — biologique.....     | 104             | 1312                |
| — analytique.....     | 23              | 280                 |
| Appareils.....        | 1               | 27                  |
|                       | <hr/> 480 pages | <hr/> 4347 extraits |



Depuis le début de l'année 1941, la publication de nos Bulletins a pu reprendre régulièrement. Par raison d'économie et pour satisfaire à la réduction de volume de 50 0/0 imposée à tous les périodiques, le nombre des numéros a été ramené à six par an. Nous nous efforcerons, malgré les difficultés actuelles d'impression, de maintenir la parution du numéro tous les deux mois. Toutefois, la documentation devra temporairement souffrir de l'impossibilité de se procurer certains périodiques scientifiques étrangers. Dès à présent divers échanges ont pu être repris. Au fur et à mesure que les circonstances et les relations postales le permettront, la Rédaction comblera rapidement les lacunes qui se sont produites; les lecteurs de notre Bulletin de documentation seront ainsi assurés de trouver dans l'avenir, comme dans le passé, l'analyse de la totalité des travaux publiés dans les principaux journaux de chimie pure sans interruption pour la période de guerre, ce qui aurait enlevé toute valeur à notre périodique pour la documentation bibliographique.

Je ne voudrais pas terminer ce rapport sans adresser une affectueuse pensée à nos Rédacteurs prisonniers en formant le vœu qu'ils reprennent bientôt leur place parmi nous. Je remercie très vivement M. Evard, suppléant du Rédacteur en chef adjoint, MM. Guérin, Harispe et Velluz, nos chefs de rubriques, et tous nos rédacteurs qui ont repris, dès leur retour, leur amicale et dévouée collaboration à notre œuvre commune.

*Le Rédacteur en Chef,*

G. CHAMPETIER.

---

**Compte rendu**  
**du fonctionnement de la FONDATION LE BEL**  
**pendant l'année 1939.**

---

Conformément aux décisions formulées dans le Rapport sur l'exercice 1938, et grâce aux mesures exceptionnelles prises d'accord avec M. le Président de la Société Chimique de France, l'équilibre financier de la Fondation avait pu être rétabli à la fin du 1<sup>er</sup> semestre. On pouvait donc espérer que les Recherches prescrites par Le Bel pourraient être reprises dès la rentrée d'octobre, tout au moins dans une certaine mesure. Les événements survenus cet été ont obligé à renoncer à ce projet, d'autant plus que M. Freundler, affecté au commandement d'une compagnie de Défense Passive de la 2<sup>e</sup> région, s'est trouvé, dès avant la mobilisation, pratiquement indisponible.

La réouverture du Laboratoire n'a donc pas eu lieu, et les quelques expériences entreprises au cours du printemps en vue de poursuivre l'étude des isomères géométriques des composés de l'azote pentavalent symétrique, sont restées inachevées.

Cette situation pouvant se prolonger pendant un temps indéfini, il a été décidé, d'accord avec M. le Docteur Herrenschmidt, neveu de Le Bel et avec M. le Président de la Société Chimique, de prélever en 1940, sur l'annuité de 80.000 francs affectée à la Fondation, la somme de 30.000 francs pour aider la Société Chimique de France à améliorer sa situation budgétaire ; l'excédent, soit 50.000 francs, étant réservé aux dépenses de la Fondation (impôts, bourses d'études, annuité à M. Le Mao, etc.) autres que celles relatives au fonctionnement du Laboratoire qui restera fermé jusqu'à nouvel ordre.

Le présent Rapport sera donc très bref et se limitera au Compte Rendu financier pour l'exercice 1939.

---

*Comptes de l'exercice 1939.*

| Recettes                                      | Dépenses                                                 |
|-----------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| Annuité..... 80 000 fr.                       | Excédent de dépenses de l'exercice 1938..... 6 766 30    |
|                                               | Impôts..... 16 573 50                                    |
|                                               | Entretien et aménagements... 3 972 80                    |
|                                               | Assurances..... 834 "                                    |
|                                               | Personnel, bourses, étrennes, congés payés..... 21 670 " |
|                                               | Chauffage..... 2 051 "                                   |
|                                               | Electricité..... 8 522 20                                |
|                                               | Gaz..... 988 30                                          |
|                                               | Eau de source..... 1 010 50                              |
|                                               | Matériel et produits chimiques..... 2 857 75             |
|                                               | Abonnements, impression, frais de bureau..... 3 410 20   |
|                                               | Annuité allouée à M. Le Mao. 9 600 "                     |
|                                               | <hr/>                                                    |
|                                               | Total des dépenses..... 78 256 55                        |
| Excédent des recettes de l'exercice 1939..... | 1 743 45                                                 |
|                                               | <hr/>                                                    |
|                                               | Total égal..... 80 000 "                                 |

*Nota.* — Quelques explications paraissent nécessaires pour justifier certaines dépenses dont le taux pourrait paraître anormal, étant donnée la fermeture presque constante du Laboratoire en 1939 :

*Entretien et aménagements.* — Sous cette rubrique sont compris les frais d'achat et de pose de compteurs électriques divisionnaires aux divers étages ; cette installation qui avait pour but le décompte de la consommation de courant aux titres Laboratoire et Résidents, trouverait son utilité le jour où certains étages feraient l'objet de locations.

*Electricité.* — La forte consommation de courant en 1939 est due au fait que le chauffage des locaux habités a été principalement réalisé au moyen de radiateurs électriques ; en compensation, la dépense de charbon a été fortement diminuée.

*Matériel et produits chimiques.* — La somme de 2.387 fr. 75 correspond en presque totalité, comme cela a d'ailleurs été le cas pour les exercices antérieurs, au règlement des factures de matières livrées au cours des derniers mois de l'année écoulée.

Par ailleurs, la plupart des autres articles du Compte Dépenses ont subi, comme on pouvait s'y attendre, des diminutions importantes qui s'accroîtront encore en 1940.

P. FREUNDLER.

*Exécuteur testamentaire du Legs Le Bel.*

**Comptes généraux de la Fondation LE BEL.***Comptes de l'exercice 1939.***Recettes.***Intérêts des titres en dépôt :*

|                                               |                   |
|-----------------------------------------------|-------------------|
| A la Banque de France.....                    | 65 878 11         |
| A la Banque Lehideux et C <sup>ie</sup> ..... | 34 403 96         |
| Intérêts hypothécaires.....                   | 2 781 "           |
| <b>TOTAL DES RECETTES.....</b>                | <b>103 008 07</b> |

**Dépenses.**

|                                                                  |                   |
|------------------------------------------------------------------|-------------------|
| Versement à la Fondation Le Bel.....                             | 80 000 "          |
| Rente Frétin-Matout.....                                         | 4 000 "           |
| Impôts Les Eyzies.....                                           | 499 "             |
| Assurances sociales Le Mao (1 <sup>er</sup> trimestre 1939)..... | 192 "             |
| Assurance.....                                                   | 55 10             |
| Droits de garde et frais de banque.....                          | 1 229 91          |
| Facture Dupont.....                                              | 68 70             |
| Entretien de l'Immeuble.....                                     | 370 "             |
| <b>TOTAL DES DÉPENSES.....</b>                                   | <b>86 414 71</b>  |
| <b>Excédent des Recettes.....</b>                                | <b>16 593 36</b>  |
| <b>TOTAL.....</b>                                                | <b>103 008 07</b> |

*Compte de Caisse.*

|                                                                                         |                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>Capital (espèces provenant de la liquidation de la Succession Le Bel (1932).....</b> | <b>17 568 33</b> |
| <b>Somme disponible au 31 Décembre 1938.....</b>                                        | <b>52 563 33</b> |
| <b>Excédent de recettes 1939.....</b>                                                   | <b>16 593 36</b> |
| <b>TOTAL.....</b>                                                                       | <b>86 725 02</b> |
| <b>A la Banque de France.....</b>                                                       | <b>68 562 97</b> |
| <b>A la Banque Lehideux et C<sup>ie</sup>.....</b>                                      | <b>18 085 55</b> |
|                                                                                         | <b>86 648 52</b> |
| <b>Espèces en caisse.....</b>                                                           | <b>76 50</b>     |
| <b>TOTAL.....</b>                                                                       | <b>86 725 02</b> |

**Compte rendu**  
**du fonctionnement de la FONDATION LE BEL**  
**pendant l'année 1940.**

*Situation générale.*

Pour des raisons du même ordre que celles exposées au début du précédent rapport, et notamment par suite de l'affectation de M. Freundler à la 2<sup>e</sup> région militaire comme Inspecteur Z, les Laboratoires de la Fondation sont restés fermés en 1940. De plus, l'immeuble n'ayant été, en fait, soumis à aucune surveillance pendant plus de 18 mois, il en est résulté des dégâts matériels et des dépenses exagérées dont les conséquences budgétaires ont empêché toute reprise du travail avant le début de 1941.

Dès son retour, M. Freundler a repris en mains la direction administrative et financière de la Fondation, de sorte que, malgré l'absence de chauffage, le programme de recherches prescrit par Le Bel est poursuivi depuis le mois de mars, avec le concours d'une Laborantine et d'un garçon de Laboratoire.

Ce programme comporte essentiellement la répétition des expériences de dédoublement par le *Penicillium* des chlorures d'ammonium quaternaires asymétriques : ces expériences n'avaient pas pu être reproduites par Marckwald et von Droste-Huelshoff, mais les raisons de cet échec ont été élucidées depuis lors par les recherches effectuées à la Fondation, principalement par M<sup>me</sup> Guaisnet-Pillaud.

L'exécution de ce programme a été ralentie du fait que certaines matières premières, notamment l'isobutylamine, ne sont plus accessibles commercialement, et qu'il a fallu mettre au point un procédé pratique de préparation de cette base. La question a été résolue par la réduction au moyen du nickel Raney de l'oxime et du nitrile isobutyriques d'obtention assez facile. Les dédoublements vont être entrepris incessamment.

---

*Compte rendu financier.**Exercice 1940.*

| Recettes                          |            | Dépenses                             |           |
|-----------------------------------|------------|--------------------------------------|-----------|
| Annuité.....                      | 80 000 fr. | Impôts.....                          | 16 835 "  |
| Excédent de recettes de 1939..... | 1 743 45   | Entretien.....                       | 4 005 75  |
| Total...                          | 81 743 45  | Assurances.....                      | 472 95    |
|                                   |            | Personnel (Bourse comprise)...       | 20 320 "  |
|                                   |            | Electricité.....                     | 11 912 95 |
|                                   |            | Gaz.....                             | 1 316 55  |
|                                   |            | Eau de source.....                   | 2 074 10  |
|                                   |            | Matériel, frais de bureau.....       | 2 780 80  |
|                                   |            | Versement à la Société Chimique..... | 15 000 "  |
|                                   |            | Allocation Le Mao.....               | 9 600 "   |
|                                   |            | Total des dépenses.....              | 81 318 10 |
|                                   |            | Excédent de recettes.....            | 425 35    |
|                                   |            | Total.....                           | 81 743 45 |

*Remarque.* — La comparaison des dépenses de 1940 avec celles de 1939 met en évidence des consommations exagérées d'électricité, de gaz et d'eau de source imputables au défaut de surveillance signalé plus haut. Les impôts ont subi une nouvelle augmentation. Par contre, il n'y a pas eu de dépenses de chauffage et de produits chimiques. Somme toute, il a été possible de prélever encore cette année sur l'annuité de la Fondation les versements à la Société chimique et à Le Mao.

*Budget prévisionnel pour 1941.*

| Recettes     |            | Dépenses                            |          |
|--------------|------------|-------------------------------------|----------|
| Annuité..... | 80 000 fr. | Impôts.....                         | 16 900 " |
|              |            | Entretien.....                      | 2 000 "  |
|              |            | Assurances.....                     | 500 "    |
|              |            | Personnel (Bourse comprise)...      | 37 600 " |
|              |            | Chauffage.....                      | 6 000 "  |
|              |            | Electricité.....                    | 3 000 "  |
|              |            | Gaz.....                            | 4 000 "  |
|              |            | Eau de source.....                  | 2 000 "  |
|              |            | Matériel et produits chimiques..... | 7 000 "  |
|              |            | Frais de bureau.....                | 1 000 "  |
|              |            | Total des dépenses.....             | 80 000 " |

Ce budget a été établi en se basant sur celui de l'exercice de 1937, et en tenant compte des instructions particulières de Le Bel. Les compressions subies par certaines dépenses sont justifiées cette année par le fait que les Laboratoires n'ont fonctionné qu'à partir de mars.

### Legs LE BEL

#### *Comptes de l'exercice 1940.*

#### Recettes.

##### *Intérêts des comptes en dépôt :*

|                                   |                  |
|-----------------------------------|------------------|
| A la Banque de France.....        | 64 080 65        |
| A la Banque Lehideux.....         | 29 753 84        |
| Intérêts hypothécaires Maury..... | 2 730 60         |
| <b>TOTAL DES RECETTES .....</b>   | <b>96 565 09</b> |

#### Dépenses.

|                                    |                  |
|------------------------------------|------------------|
| Annuité à la Fondation Le Bel..... | 80 000 .         |
| Rente Frélin-Matout.....           | 3 000 .          |
| Frais de Banque .....              | 1 170 .          |
| <b>TOTAL DES DÉPENSES .....</b>    | <b>84 170 90</b> |
| <b>Excédent des Recettes.....</b>  | <b>12 394 19</b> |
| <b>TOTAL .....</b>                 | <b>96 565 09</b> |

#### *Réserve.*

|                                                                                  |                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Capital espèces provenant de la liquidation de la Succession Le Bel (1932) ..... | 17 568 33        |
| Somme disponible au 31 Décembre 1939.....                                        | 69 156 69        |
| Excédent de recettes 1940.....                                                   | 12 394 19        |
| <b>TOTAL.....</b>                                                                | <b>99 119 21</b> |

#### *Compte de caisse.*

|                                              |                  |
|----------------------------------------------|------------------|
| A la Banque de France.....                   | 78 616 59        |
| A la Banque Lehideux et C <sup>o</sup> ..... | 17 701 32        |
|                                              | <hr/>            |
| <b>Espèces en caisse .....</b>               | <b>96 317 91</b> |
|                                              | <hr/>            |
| <b>TOTAL .....</b>                           | <b>99 119 21</b> |

*Composition du portefeuille.*

|                                         |                                           |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------|
| 50.120 fr. de Rente 4 0/0 1918.         | 14 Actions Finalens 2 <sup>e</sup> série. |
| 39.215 fr. de Rente 5 0/0 1920.         | 22 Actions Liévin ordinaires de           |
| 499,50 fr. de Rente 4,5 0/0 1932.       | 100 fr.                                   |
| 1.040 fr. de Rente 4 0/0 1925.          | 125 Actions Syndicat lyonnais             |
| 10 Actions Banque de France.            | Madagascar.                               |
| 8 Actions Lehideux et C <sup>ie</sup> . | 250 Parts bénéficiaires Mines             |
| 21 Actions Capital Suez.                | d'Ambatobé.                               |
| 4 Actions jouissance Suez.              |                                           |

P. FREUNDLER.

*Exécuteur testamentaire du Legs Le Bel.*

---



---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

### N° 35. — Action du nickel de Raney sur les alcools; par R. PAUL.

(17.3.1941.)

Le nickel de Raney catalyse la déshydrogénation des alcools à des températures notablement moins élevées que le nickel réduit ordinaire.

Dans le cas des alcools primaires la décomposition de l'aldéhyde en carbure et oxyde de carbone se fait sensiblement à la même température que la déshydrogénation de l'alcool ; on n'obtient donc guère que les produits de destruction de l'aldéhyde, et le catalyseur, même employé en quantités massives, devient rapidement inactif.

Avec les alcools secondaires, la déshydrogénation conduit dans la plupart des cas aux cétones prévues avec un très bon rendement.

Lorsque le nickel de Raney est conservé sous l'alcool absolu, on constate qu'au bout d'un certain temps cet alcool présente une franche odeur d'aldéhyde éthylique et prend une teinte verte, par suite de la dissolution d'une petite quantité de métal.

Cette observation a été le point de départ de recherches sur l'action de ce catalyseur sur les alcools et les aldéhydes ; une partie des résultats obtenus ont été publiés dans deux notes préliminaires (1), que les événements survenus au cours des deux dernières années m'ont empêché de développer.

Depuis cette époque, le même sujet a été abordé par L. Palfray et ses collaborateurs (2) ; toutefois, le but poursuivi par ces auteurs différant du mien, j'ai cru utile de faire connaître les résultats des essais que j'ai effectués avant la guerre, essais qui ont eu pour objet de faire ressortir :

1° L'action déshydrogénante du nickel de Raney à des températures notablement inférieures à celles qui conviennent au nickel réduit ;

2° Les particularités de l'action de ce même catalyseur sur les alcools non saturés.

#### I. — ACTION SUR LES ALCOOLS PRIMAIRES.

##### A) Alcools primaires saturés.

##### *Ethanol.*

L'alcool utilisé, rectifié sur le sodium au moment de l'emploi, ne contenait pas d'éthanal en quantité suffisante pour être décelé par le réactif de Schiff.

**1<sup>er</sup> essai.** — A quelques centimètres cubes d'éthanol, on ajoute un peu de nickel de Raney. Au bout de trois heures de contact, à la température ordinaire, le liquide séparé du catalyseur donne une teinte rose très nette avec le réactif de Schiff. Au bout de 24 heures, la teinte observée est intense.

Ce phénomène se prête bien à une expérience de cours : il suffit, en effet, de distiller lentement de l'alcool absolu sur quelques g. de catalyseur, pour qu'à l'aide du réactif de Schiff, on puisse mettre en évidence dans le distillat la présence d'aldéhyde éthylique.

**2<sup>e</sup> essai.** — Dans deux flacons à l'émeri, identiques, on introduit 50 cm<sup>3</sup> d'alcool éthylique pur. L'un des flacons sert de témoin ; dans l'autre, on ajoute 5 g de nickel, lavé à l'alcool, jusqu'à ce que le liquide de lavage ne présente plus les réactions de l'éthanal. Les deux flacons sont abandonnés à la température du laboratoire.

Deux jours après la réaction de Schiff est positive avec le flacon qui renferme le catalyseur.

Au bout de trois mois, le témoin ne renferme pas de trace d'aldéhyde, tandis que le contenu de l'autre flacon possède l'odeur caractéristique d'éthanal. La quantité d'aldéhyde, déterminée par dosage à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine, s'élève à 1 g par litre.

L'expérience a été poursuivie ; mais à la déshydrogénation de l'alcool s'ajoute l'action du catalyseur sur l'aldéhyde : l'alcool devient acide et dissout du nickel, provoquant ainsi une diminution de l'activité catalytique. Au bout de 11 mois le liquide présentait une teinte verte et renfermait par litre 6 g de sels de nickel.

Quatre ans plus tard, la teneur en sels de nickel s'élevait à 11,4 g par litre ; la quantité d'aldéhyde éthylique n'était que de 1,3 par litre.

### *Méthyl-3-butanol.*

180 g. d'alcool isoamylique (Eb. : 129-130°) sont chauffés à l'ébullition avec 70 g. de nickel de Raney. Au bout de 10 heures, il s'est dégagé 17,5 litres de gaz renfermant 14 0/0 d'oxyde de carbone.

La vitesse de dégagement gazeux, notable au début de la réaction (3 l. en 13 minutes) se ralentit très vite : durant les quatre dernières heures on a recueilli seulement 1,5 litre de gaz.

Par rectification, on récupère beaucoup d'alcool inaltéré et seulement 7 g. de méthyl-3-butanal pur. Il s'est formé en outre une notable quantité de produits à point d'ébullition élevé, provenant de la condensation de l'isovaléraldéhyde sous l'influence du nickel.

### *B) Alcools primaires éthyléniques.*

#### *Propénol.*

**1<sup>er</sup> essai.** — Au contact du nickel de Raney, l'alcool allylique s'échauffe fortement ; dans une expérience où l'on avait mis en œuvre 50 g d'alcool et 11 g de nickel, la température du mélange s'est élevée de 15° jusqu'à 78°.

Lorsque la proportion de catalyseur est plus forte, le dégagement de chaleur suffit à provoquer l'ébullition du liquide.

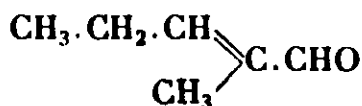
**2<sup>e</sup> essai.** — 116 g d'alcool allylique (séché sur le carbonate de potassium et rectifié au moment de l'emploi) sont distillés lentement sur 50 g de catalyseur. Le ballon, où s'effectue la réaction est surmonté d'une longue colonne, munie d'un rétrogradeur. En l'espace de 4 heures, il a distillé 101,5 g de propanai bouillant à 49° et ne renfermant que des traces d'acroléine. Le rendement est donc de 87 0/0.

Il s'est dégagé seulement 1.192 cm<sup>3</sup> de gaz renfermant :

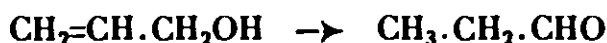
|                              |       |
|------------------------------|-------|
| Oxyde de carbone.....        | 23 %. |
| Ethylène (et propylène)..... | 25 %. |
| Hydrogène .....              | 52 %. |

Du résidu qui n'a pas distillé, on isole 6,90 g de liquide bouillant de 100° à 140° et 4,6 g bouillant sans point fixe au-delà de 140°.

La fraction 100-140°, rectifiée sous pression normale, donne un liquide bouillant à 135-137°, et fournissant une oxime, qui, après recristallisation dans l'éther de pétrole, forme des cristaux tabulaires fusibles à 48°5. Il s'agit donc du méthyl-2-pentène-2-al.



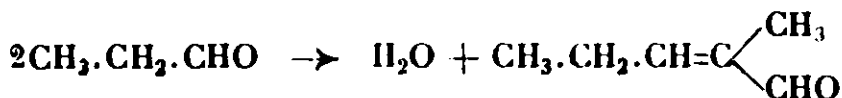
Nous pouvons donc conclure, qu'au-dessous de 100°, le nickel de Raney transforme presque intégralement l'alcool allylique en aldéhyde propyllique :



La déshydrogénation en acroléine est négligeable :



Par contre une certaine quantité de propanai a subi la crotonisation en méthyl-2-pentène-2-al :



C'est sans doute à cette transposition en propanal qu'il faut rapporter l'arrêt prématuré de l'hydrogénation du propénol (3), observé par M. Dupont, lorsqu'on utilise le nickel de Raney, sous la pression normale et à la température ordinaire. On sait, en effet, que dans ces conditions les aldéhydes sont difficilement hydrogénables.

*Géraniol.*

1<sup>er</sup> *essai*. — 31 g de géraniol, chauffés pendant 24 h. à 120° avec leur poids de nickel ont donné 15 0/0 d'aldéhyde, sans dégagement d'hydrogène ou d'oxyde de carbone.

2<sup>e</sup> *essai*. — L'expérience précédente a été recommencée à 165° ; au bout de 9 heures il s'était dégagé 1.589 cm<sup>3</sup> de gaz (renfermant 57 0/0 d'oxyde de carbone et 43 0/0 d'hydrogène).

La quantité d'aldéhyde restant étant de 16 0/0, il s'ensuit que la déshydrogénation a porté sur 36 0/0 de l'alcool initial.

3<sup>e</sup> *essai*. — On a maintenu pendant 10 heures à 185°, 154 g de géraniol avec 32 g. de catalyseur.

Il a été recueilli 8.040 cm<sup>3</sup> de gaz renfermant 5,332 l. d'oxyde de carbone et 2,708 l. d'hydrogène. Il a été distillé en outre 23 g de carbures et 3,5 g d'eau.

La rectification des produits de la réaction a été très pénible, par suite de la complexité du mélange :

a) *Produits bouillant au-dessous de 67° sous 15 mm.* — Cette fraction pesant 57,5 g est formé uniquement de carbures ; on a pu en extraire :

α) un carbure bouillant à 135-137°, que ses constantes identifient avec le *diméthyl-2-heptène-2* :

$$d_{40}^0 = 0,746 \quad n_D^{20} = 1,42825 \quad R. M. = 43,47 \text{ trouvée } R. M. = 43,31 \text{ calc.}$$

Ce composé constitue environ 11 0/0 de la fraction α.

β) un carbure bouillant à 142-143° sous la pression normale. Plus abondant que le précédent il forme 53 0/0 de la fraction α. Ses constantes :

$$d_{15}^{25} = 0,758 \quad n_D^{25} = 1,43757 \quad R. M. = 42,86 \text{ trouvée } R. M. = 42,85 \text{ calc.}$$

montrant qu'il s'agit du *diméthyl-2.6-heptadiène-1.5* ou *géraniolène*.

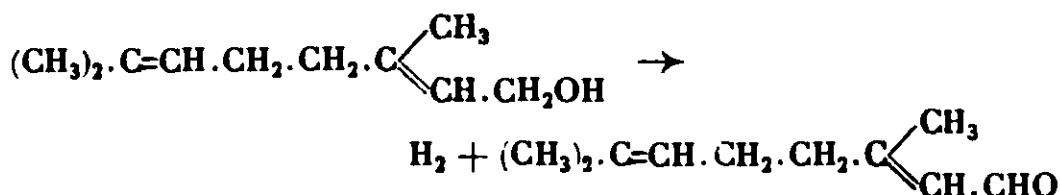
γ) enfin un troisième carbure (36 0/0 de la fraction α) bouillant à 55° sous 10 mm et qui est le *diméthyl-3.7-octadiène-2.6*.

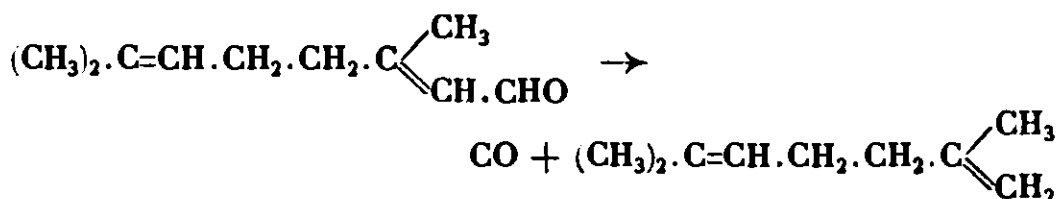
$$d_{15}^{20} = 0,784 \quad n_D^{20} = 1,44992 \quad R. M. = 47,29 \text{ trouvée } R. M. = 47,46 \text{ calc.}$$

b) *Produits bouillant au-dessus de 67° sous 15 mm.* — Dans cette fraction qui pèse 37 g on ne trouve plus de géraniol mais des alcools saturés à odeur camphrée ; on y a décelé également un aldéhyde bouillant vers 180-200° sous 14 mm et qui provient vraisemblablement de la condensation du géraniol.

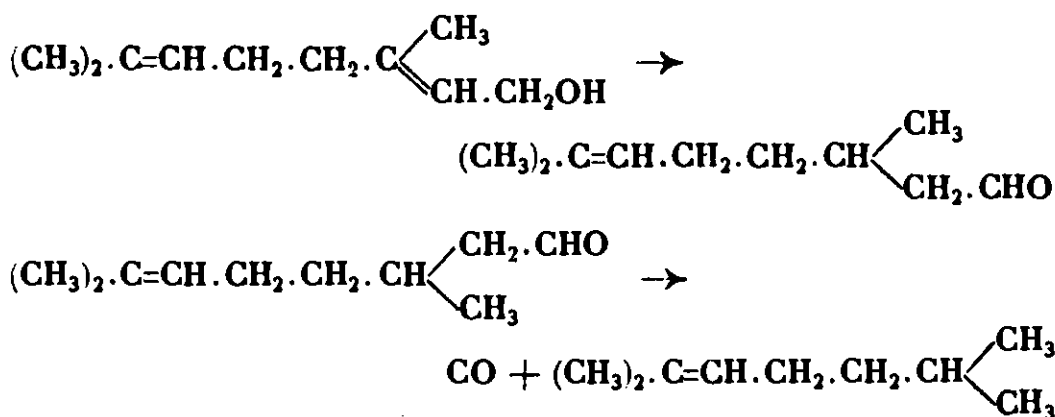
En résumé, 43 0/0 du géraniol mis en œuvre ont été transformés en carbures, et les chiffres indiqués plus haut permettent de fixer l'importance relative des réactions qui leur ont donné naissance :

a) Géraniolène (rendement : (24 0/0) :

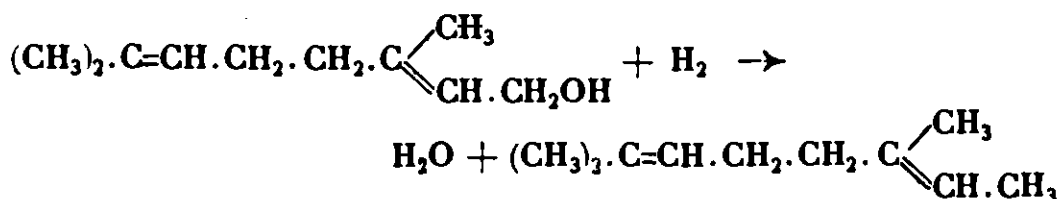




b) Diméthyl-2.6-heptène-2 (rendement : 50/0) :



c) Diméthyl-3.7-octadiène-2.6 (rendement : 14 0/0) :



### *Alcool cinnamique.*

1<sup>er</sup> essai. — 27 g d'alcool cinnamique ont été chauffés avec 26 g de nickel pendant 11 heures à 105° : il s'est dégagé 6 cm<sup>3</sup> d'oxyde de carbone et 197 cm<sup>3</sup> d'hydrogène. La teneur du produit final en aldéhyde s'élève à 14 0/0 : une telle quantité d'aldéhyde correspond à un dégagement de 627,2 cm<sup>3</sup> d'hydrogène, soit trois fois plus que le volume recueilli. La différence doit être imputée, soit à la fixation d'une partie de l'hydrogène sur la double liaison extra-nucléaire, soit à la réduction de la fonction alcool en carbure.

2<sup>e</sup> essai. — On a chauffé lentement 67 g d'alcool avec 30 g de nickel, de façon que la température ne s'élève pas au-dessus de 190°. Il distille de l'eau et des carbures. Au bout de 3 heures, la vitesse du dégagement gazeux étant devenu très faible, on arrête l'expérience. Le volume de gaz recueilli est de 5.250 cm<sup>3</sup> ; la teneur initiale en oxyde de carbone était de 30 0/0 et à la fin de l'opération, cette teneur s'élevait à 87 0/0.

La réaction à son début consiste surtout en une déshydrogénation, tandis qu'à la fin on observe principalement la destruction des molécules aldéhydiques.

a) Le distillat, séparé de l'eau, pèse 38 g. Rectifié il fournit

21,7 g de liquide entre 130° et 155° et 11,7 g de 165° à 180° sous la pression normale.

a) *Fraction 130-135°*. — Ne pouvant la fractionner convenablement par distillation, on l'additionne de brome (à — 20°) jusqu'à teinte jaune persistante. Le tout est distillé dans le vide, à la température du bain-marie bouillant.

Le distillat rectifié bout à 135° ; ses constantes :

$$d_{45}^20 = 0,880 \quad n_D^{20} = 1,50139 \quad R. M. = 35,51 \text{ trouvée } R. M. = 35,55$$

l'identifient avec l'*éthylbenzène* (11,7 g.).

Le résidu (15 g) se prend en masse cristalline ; après recristallisation dans l'alcool, la substance fond à 72° ; c'est le point de fusion du dibromure de styrolène (4).

On peut donc admettre pour cette fraction la composition suivante :

éthylbenzène : 15,7 g  
styrolène : 6 g

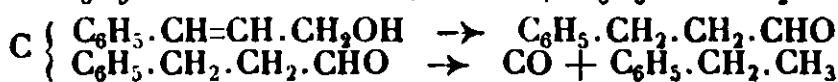
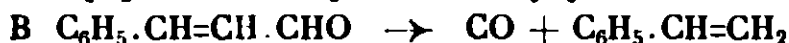
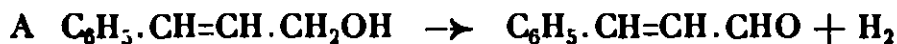
β) *Fraction 165-180°*. — Par rectification, on isole un liquide bouillant à 65° sous 14 mm ; d'après ses constantes ( $d_{45}^{20} = 0,917$ ,  $n_D^{20} = 1,55535$ ), il doit s'agir du propényl-benzène impur.

C'est ce que confirme la transformation de ce produit en dibromure fusible à 68° [67° d'après Klages] (5).

b) La portion qui n'a pas distillé, est séparée du nickel et rectifiée dans le vide.

On a trouvé des traces d'aldéhydes cinnamique et phénylpropylique, mais elle consiste surtout en produit bouillant de 190° à 220° sous 14 mm.

Des résultats précédents, on peut donc conclure que sous l'influence du nickel de Raney, l'alcool cinnamique a subi les réactions suivantes :



L'importance relatives de ces diverses réactions peut être grossièrement évaluée à :

|      |                               |   |
|------|-------------------------------|---|
| 13 % | de l'alcool mis en œuvre pour | B |
| 34 % | —                             | C |
| 22 % | —                             | D |

Les 31 0/0 d'alcool restants se retrouvent dans les produits à point d'ébullition élevé que nous avons signalé plus haut. Ceux-ci forment un mélange complexe qui n'a pas encore été entièrement résolu. D'après les études poursuivies actuellement sur l'action du nickel de Raney sur les aldéhydes, ils semblent résulter de la cro-

tonisation et de la cannisarrisation des aldéhydes phénylpropylique et cinnamique. On y trouve également des résines provenant de la polymérisation du styrolène sous l'influence du catalyseur.

### *Alcool furfurylique.*

29,4 g d'alcool furfurylique, exempt de furfural et fraîchement rectifié, sont chauffés avec 30 g de nickel de Raney; la température est indiquée par un thermomètre plongé dans le mélange.

Dès 110° le dégagement de gaz se manifeste; on règle le feu de façon que la température ne dépasse pas 150°.

Au bout de 4 h. 30, il ne se dégage plus de gaz et plus rien ne distille.

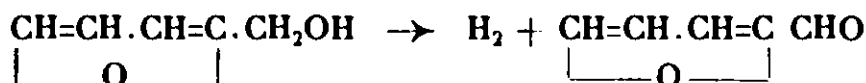
Du distillat on isole 7 g de méthylfuran bouillant à 63° (sylvane); on recueille aussi un peu de furan, mais on n'a pu en déterminer la quantité d'une façon convenable, ce composé, étant entraîné presque entièrement par les gaz.

Le résidu contenu dans le ballon est diluée à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'éther et sur une portion aliquote de la liqueur on dose les aldéhydes; on trouve ainsi 19,2 0/0 de furfural.

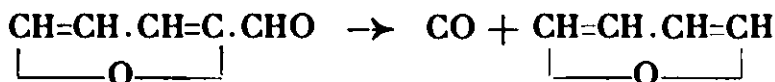
Le volume de gaz dégagé est de 2.000 cm<sup>3</sup>; ces gaz sont formés d'hydrogène (17 0/0) et d'oxyde de carbone (83 0/0). Ceci correspond donc à la destruction de 7,17 g de furfural.

En résumé :

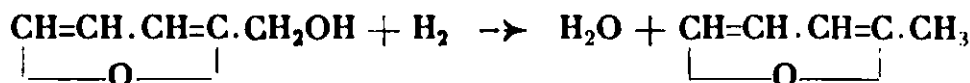
48 0/0 de l'alcool mis en œuvre ont été déshydrogénés en furfural :



dont 29 0/0 ont été détruits ultérieurement :



et 28 0/0 de l'alcool ont subi l'hydrogénolyse de la fonction alcool avec production de sylvane :



Au total 76 0/0 de l'alcool mis en jeu ont réagi au-dessous de 150°.

### *C) Conclusions.*

Les essais que je viens de rapporter ont permis de constater les faits suivants :

1° Même aux basses températures, le nickel de Raney provoque la destruction d'importantes quantités d'aldéhydes, soit par scis-

sion en carbure et oxyde de carbone, soit par crotonisation, ou condensation suivant la réaction de Titschenko. Ce dernier mode de destruction fera l'objet d'un autre mémoire.

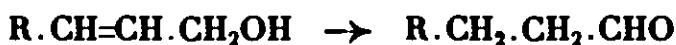
2° Malgré l'emploi en masse considérable du catalyseur, celui-ci devient rapidement inactif et ne peut donc transformer que des quantités limitées d'alcool. Ceci ne se produit pas avec les alcools secondaires comme nous le verrons plus loin. On peut supposer que l'inactivation du catalyseur est due à la fixation de l'aldéhyde sur les centres actifs qui ne peuvent plus alors agir sur d'autres molécules d'alcool. Mais il paraît plus vraisemblable de rapporter l'altération du catalyseur à l'action de l'oxyde de carbone.

Il est en effet hors de doute que du nickel-carbonyle se forme dans les conditions où j'ai opéré : dans presque tous mes essais, j'ai observé la production d'un dépôt noir de nickel dans le réfrigérant qui surmonte le ballon renfermant l'alcool et le catalyseur. Ce transport de métal ne s'explique guère que si l'on admet la formation de nickel-carbonyle.

Par ailleurs, on a fait ressortir récemment que l'origine de l'activité remarquable de nickel de Raney devait être rapportée pour une part aux faibles dimensions de ses cristallites. Dans une atmosphère de nickel-carbonyle, véritable solvant gazeux du nickel entre 60° et 150°, les dimensions de ces cristallites doivent augmenter, les plus petites disparaissant au profit des plus grosses, d'où diminution de l'activité catalytique.

3° Dans le cas particulier des alcools  $\alpha$ -éthyléniques (à l'exception toutefois de l'alcool allylique), dont l'hydroxyle est très mobile, on observe en plus des faits précédents :

a) L'hydrogénation de la double liaison conduisant à l'aldéhyde saturée :



qui ultérieurement se condense ou se détruit en carbure et oxyde de carbone.

b) L'hydrogénation du groupement  $-CH_2OH$  en  $-CH_3$ .

## II. — ACTION SUR LES ALCOOLS SECONDAIRES.

### A) Alcools secondaires saturés.

#### *Propanol 2.*

1<sup>er</sup> *essai*. — A froid, la formation d'acétone au contact du nickel de Raney devient décelable par la réaction de Legal, au bout de 6 heures.

Au bout de 20 heures, la même réaction est intense.

Comme dans le cas de l'éthanol, il suffit de distiller l'alcool isopropylique pur sur un peu de catalyseur, pour qu'on puisse mettre en évidence d'une façon très nette dans le distillat la présence d'acétone.



**2° essai.** — On chauffe à reflux pendant 3 heures, 30 cm<sup>3</sup> d'isopropanol avec 1 g de catalyseur. Le volume d'hydrogène dégagé est de 407 cm<sup>3</sup> à 15° : ceci correspond à la formation de 0,91 g d'acétone.

Un dosage direct de ce produit par le chlorhydrate d'hydroxylamine indique 0,85 g d'acétone. La corrélation entre le volume d'hydrogène libéré et la quantité de cétone produite est donc satisfaisante; on a vérifié d'ailleurs, que l'hydrogène recueilli était exempt d'oxyde de carbone.

**3° essai.** — 100 g d'isopropanol et 37 g de nickel Raney sont chauffés à reflux pendant 15 heures. Au bout de ce temps on distille le produit jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans la masse indique 82°. Un dosage de cétone dans le distillat y indique 28,2 g d'acétone, soit un rendement de 29 0/0.

Le volume de gaz dégagé est de 13.020 cm<sup>3</sup> (ramené à 0°) ce qui correspondrait à un rendement en acétone de 34 0/0. Cette différence entre le rendement en acétone calculé d'après le dégagement gazeux et le rendement déterminé par dosage direct est imputable à notre avis à l'entraînement par le dégagement gazeux d'une partie de l'acétone.

Des essais précédents, il résulte donc que la déshydrogénation de l'isopropanol est notable dès la température d'ébullition de cet alcool. Contrairement à ce qu'on observe avec les alcools primaires, il ne se dégage pas d'oxyde de carbone, et le catalyseur demeure très actif.

### *Butanol 2.*

On chauffe à reflux pendant 12 h. 40, 25 g d'alcool butylique secondaire avec un poids égal de catalyseur; de temps en temps on élimine par distillation la cétone formée.

Au début de l'opération un thermomètre plongé dans le mélange réactionnel indique 97°; à la fin il ne marque plus que 85-86°. Le dégagement d'hydrogène a été de 6.950 cm<sup>3</sup> (à 15°) ce qui correspond à la déshydrogénation de 89 0/0 de l'alcool mis en œuvre.

Par rectification du produit on isole sans difficulté 19 g de butanone-2 bouillant de 80 à 82° (R<sup>1</sup> 79 0/0). L'alcool inaltéré est récupéré intégralement.

### *Hexanol-3.*

On distille en l'espace de 13 heures 16 g d'hexanol-3, sur 16 g de nickel. Il s'est dégagé 3.160 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (théorie : 3513 cm<sup>3</sup>). L'hexanone-3, isolée (13,5 g) avec un rendement de 86 0/0, bout à 123-126° et a été caractérisée par sa semicarbazone fondant à 113° (bloc, proj.). Comme dans le cas précédent, l'alcool inaltéré est récupéré et le catalyseur ne semble pas avoir perdu son activité.

### *Heptanol-3.*

17,1 g d'heptanol-3 ont été chauffés pendant 2 h. 55 sur 12 g de catalyseur. La température du mélange au début du dégage-

ment gazeux était de 115°; à la fin de l'opération la température du liquide en pleine ébullition était de 150°.

Volume d'hydrogène dégagé : 3.150 cm<sup>3</sup> (soit 94 0/0 de la théorie).

Par distillation, on isole 15 g d'heptanone-3 bouillant à 146-148° (R<sup>t</sup> 89 0/0) et on récupère 1 g d'heptanol.

L'heptanone-3 a été caractérisée par sa semicarbazone fusible à 100-101°.

#### *Octanol-2.*

1<sup>er</sup> *essai*. — On chauffe des poids égaux d'alcools octylique secondaire et de catalyseur pendant 11 h. à 115-120°; le dégagement d'hydrogène est très régulier. Le rendement de l'opération en octanone (déterminé par dosage à l'hydroxylamine est de 63 0/0.

2<sup>e</sup> *essai*. — On distille en l'espace de 4 heures, 26 g d'octanol-2 sur 10 g de nickel; le dégagement d'hydrogène est rapide : 126 cm<sup>3</sup> par minute au début de l'opération. La température du mélange ne s'est pas élevée au-dessus de 172°. On n'a décelé d'oxyde de carbone, ni au début, ni à la fin de la réaction.

Le distillat rectifié donne 23 g d'octanone-2 bouillant à 170-172° et 1 g. d'octanol (R<sup>t</sup> 95 0/0). La semicarbazone de l'octanone-2 obtenue fondait à 121°.

Dans les mêmes conditions l'octanol-3 a donné naissance à l'octanone-3 bouillant à 164-166° et dont la semicarbazone fondait à 112-113° (tube capillaire).

#### *Nonanol-2.*

21,5 g d'alcool nonylique secondaire chauffés à 170° pendant 4 h. 10 avec 10 g. de nickel, ont libéré 3.025 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (théorie 3.344 cm<sup>3</sup>) On a isolé 16,36 g de cétone et 1 g d'alcool inaltéré (R<sup>t</sup> 83 0/0).

Point de fusion de la semicarbazone de la nonanone-2 : 118° (bloc).

#### *Décanol-2.*

On a chauffé à 185° pendant 1 h. 40, 16,1 g de décanol-2 avec 10 g de catalyseur. Il s'est dégagé 2.130 cm<sup>3</sup> d'hydrogène (théorie 2286 cm<sup>3</sup>) et il a distillé quelques gouttes d'eau.

Par distillation on isole environ 1 g de décène et seulement 13,7 g. de décanone-2 (R<sup>t</sup> 86 0/0). La décanone-2 a été caractérisée par sa semicarbazone fusible à 121°.

En opérant à 170°, la déshydrogénation est un peu plus lente, mais on évite la déshydratation.

### *B) Alcools secondaires non saturés.*

#### *Pentène-1-ol-3.*

1<sup>er</sup> *essai*. — 16,5 g d'alcool sont chauffés à reflux pendant 5 h. 15 avec un poids égal de catalyseur. La température intérieure du

mélange, qui était initialement 105°, s'abaisse rapidement à 102° et se fixe à cette valeur jusqu'à la fin de l'opération. Il ne s'est pas dégagé de gaz. Le rendement en cétone, déterminé par dosage à l'aide du chlorhydrate d'hydroxylamine est de 47,9 0/0.

2° *essai*. — On distille très lentement 10 g d'alcool sur 13 g de nickel, de façon à ce que la température ne monte pas au-dessus de 105°.

On recueille ainsi 8,5 g de pentanone-3 bouillant à 100-102° et caractérisé par sa semicarbazone fusible à 140°. R<sup>t</sup> : 85 0/0.

Rappelons que MM. Delaby et Dumoulin ont réalisé la même réaction en employant le nickel réduit comme catalyseur; à 210°, le rendement en diéthylcétone fut de 73 0/0 (6).

### *Hexène-2-ol-4.*

1° *essai*. — 15 g d'alcool ont été maintenus pendant 10 heures à 105° sur 20 g de nickel. Le rendement en cétone est de 51 0/0.

2° *essai*. — 21 g d'alcool ont été distillés en l'espace de 4 h. 30, sur 18 g de nickel. Le dégagement gazeux est très faible : 67 cm<sup>3</sup>.

On a recueilli 15,7 g d'hexanone-3 (Eb. : 122-124°) et on récupère 2,8 g. d'alcool inaltéré (Eb. : 137°) R<sup>t</sup> : 85 0/0.

L'hexanone a été caractérisée par sa semicarbazone fusible à 112-113°.

### *C) Influence de la position de l'hydroxyle sur la facilité de déshydrogénation des alcools secondaires.*

Les essais suivants ont été effectués en chauffant pendant le même temps des poids identiques d'alcools isomères et de catalyseur dans des appareils rigoureusement semblables. Afin d'éliminer les influences d'une variation possible de la température, chaque couple d'appareil était disposé dans le même bain de paraffine.

|             | Masse d'alcool | Masse de Nickel | Durée | Tempér. | Rend. en cétone |
|-------------|----------------|-----------------|-------|---------|-----------------|
| Décanol 2.. | 5,005 g        | 2 g             | 2 h.  | 145°    | 19 %.           |
| Décanol 4.. | 4,999 g        | 2 g             | 2 h.  | 145°    | 10,1 %.         |
| Nonanol 2.. | 4,9998 g       | 2 g             | 2 h.  | 140°    | 15,9 %.         |
| Nonanol 4.. | 4,9999 g       | 2 g             | 2 h.  | 140°    | 10,3 %.         |

*A priori* il semble donc que la vitesse de déshydrogénation soit plus grande pour les alcools dont l'hydroxyle est plus proche de l'extrémité de la chaîne.

Nous ne retiendrons seulement de ces essais, qu'aux températures peu élevées, l'action déshydrogénante du nickel de Raney est fortement influencée par la position de l'hydroxyle dans la molécule d'alcool.

L'introduction de divers groupements dans la molécule alcoolique, la forme même de cette molécule, jouent également un grand rôle. Le cyclohexanol, par exemple, à 115-118° ne donne que 19 0/0 de cyclohexanone au bout de 10 heures. L'hydroxy-3-butyrate

d'éthyle, le lactate d'éthyle ne sont pour ainsi dire pas déshydrogénables dans les conditions exposées plus haut.

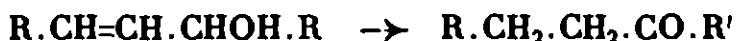
#### D) *Conclusions.*

Des essais qui viennent d'être décrits, il résulte que :

1° A leur température d'ébullition, et en tous cas au-dessous de 170°, un grand nombre d'alcools secondaires peuvent être très convenablement déshydrogénés en phase liquide par le nickel de Raney.

2° Les cétones engendrées ne sont pas détruites par le catalyseur qui conserve alors pendant très longtemps son activité.

3° Les alcools secondaires éthyléniques se transforment avec de bon rendement en cétones saturées à leur température d'ébullition. Il n'est pas possible de dire s'il s'agit d'une transposition :



ou bien d'une déshydrogénation de l'alcool, suivie d'une hydrogénation de la cétone éthylénique formée.

Cependant les résultats que nous avons obtenus en déshydrogénant des alcools secondaires au contact de molécules éthyléniques, nous font pencher pour la première hypothèse, qui serait ainsi un nouvel exemple du rôle d'agent de transfert de l'hydrogène que joue fréquemment le nickel de Raney.

4° Il est remarquable que dans le cas où le mélange d'alcool et de catalyseur est simplement chauffé à reflux, la déshydrogénation s'arrête bien avant la disparition de tout l'alcool mis en œuvre. Ayant vérifié que le catalyseur, après lavage, avait conservé toute son activité, nous avons supposé que l'arrêt de la réaction était dû à la fixation des molécules cétoniques sur les centres actifs.

Si, en effet, on élimine la cétone au fur et à mesure de sa production, la déshydrogénation se poursuit jusqu'au bout.

Dans tous les essais précédents, en effet, les rendements obtenus en distillant lentement l'alcool sur le catalyseur, sont toujours bien supérieurs à ceux que l'on observe en maintenant simplement le mélange à l'ébullition à reflux plus élevée, lorsqu'on distille le mélange d'alcool et du catalyseur, que lorsqu'on se contente de maintenir leur mélange à reflux.

\* \* \*

Ceci est particulièrement net avec les alcools éthyléniques.

En résumé, nous avons pu établir au cours de ce travail, les trois points suivants :

1° Dans tous les cas examinés l'action déshydrogénante du nickel de Raney en phase liquide s'est manifestée à des températures inférieures à celles que l'on trouve dans la littérature chimique pour les autres variétés de nickel.

2° En ce qui concerne les alcools primaires, saturés ou non, le nickel de Raney catalyse la déshydrogénation de la fonction alcool

à une température trop voisine de celle à laquelle il détruit l'aldéhyde pour que son emploi soit intéressant au point de vue pratique.

Une exception doit être faite pour l'alcool allylique qui à 80° est quantitativement transformé en propanal.

3° Avec les alcools secondaires la déshydrogénation est très régulière, tout au moins pour les molécules simples et peut être utilisée avantageusement pour la préparation des cétones.

#### BIBLIOGRAPHIE

(1) H. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* 1938, 5, 1592 ; *C. R.*, 1939, 208, 1319.

(2) L. PALFRAY, S. SABBATY et A. HALASZ, *C. R.*, 1939, 208, 1654. — L. PALFRAY et S. SABBATY, *C. R.*, 1939, 208, 109. — A. HALASZ, *C. R.*, 1939 209, 1001 ; *Ann. Chim.* (11), 1940, 14, 318.

Ce dernier mémoire contient en particulier un exposé historique de la question de la déshydrogénation des alcools en phase liquide.

(3) G. DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 5, 1021.

(4) S. SABBATY *Bull. Soc. Chim.*, 1929, 45, 72. — M. BOURGUEL, *Ann. Chim.* (10), 1925, 3, 227.

(5) KLAGES, *Ber.*, 1936, 39, 2591.

(6) DELABY et DUMOULIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 1579.

(Faculté libre des Sciences d'Angers.)

#### N° 36. — Sur une nouvelle synthèse totale de l'alloocimène ; par M. Noël LOZAC'H.

(26.3.41.)

Par action de l'acétylène sur la méthyléthylcétone nous avons obtenu le méthyl-3-pentine-1-ol-3. Le dimagnésien de cet alcool acétylénique, en réagissant sur l'aldéhyde isobutyrique nous a fourni le diméthyl-2.6-octène-4-diol-3.6. Ce glycol fut hydrogéné en présence de nickel de Raney en diméthyl-2.6-octène-4-diol-3.6, qui fut ensuite déshydraté par chauffage.

Dans les produits de déshydratation, nous avons caractérisé de l'alloocimène, qui fut identifié avec celui provenant de la pyrolyse du pinène à l'aide de leurs dérivés maléiques et de leurs spectres de Raman.

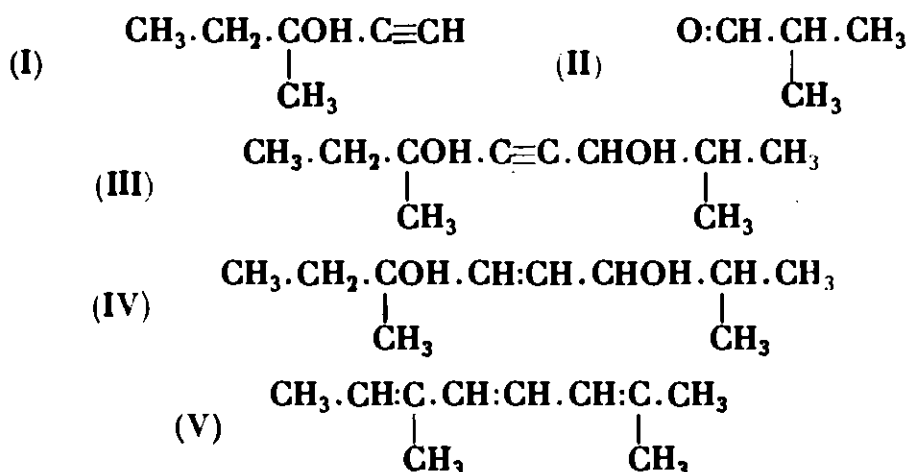
L'alloocimène a été obtenu pour la première fois par Enklaar (1) par isomérisation de l'ocimène-Arbusow (2) l'a préparé par pyrogénéation du pinène. F. G. Fischer et Löwenberg (3) ont indiqué une synthèse de l'alloocimène à l'aide d'une réaction de Reformatsky, entre la méthyl-6-heptadiène-3.5-one-2 et le  $\beta$ -bromopropionate d'éthyle. Arbusow (2) a montré l'identité de l'alloocimène ainsi préparé avec celui provenant de la pyrogénéation du pinène.

La méthode que nous avons employée, et, qui est aisément généralisable à la synthèse d'autres triènes conjugués passe par l'intermédiaire des  $\gamma$ -glycols acétyléniques. Ces glycols avaient

déjà été étudiés à ce point de vue par Bourguel (4) et par Burkhardt (5).

Notre méthode de préparation des triènes conjugués semble préférable à celle qu'indique Enklaar (6) si l'on en juge par l'échec essuyé par Arbusow dans un essai de synthèse de l'alloocimène (2).

*Résultats expérimentaux.*



Préparation du méthyl-3-pentine-1-ol-3 (I) : La condensation se fait dans du méthylal en présence de potasse anhydre en poudre. Il faut prendre 250 g de méthylal et 200 g de potasse par molécule de cétone. On sature le solvant d'acétylène, puis on ajoute peu à peu la cétone, en maintenant l'arrivée d'acétylène. Quand la réaction est terminée, on ajoute environ 250 cm<sup>3</sup> d'eau par molécule de cétone, on sépare la couche supérieure qui est séchée et finalement distillée, on obtient ainsi avec un rendement de 65 0/0 le méthyl-3-pentine-1-ol-3. Le rendement est abaissé presque uniquement du fait de la formation de diméthyl-3.6-octine-4-diol-3.6 (300/0 de rendement). Pour éviter la formation de glycol acétylénique, on a intérêt à opérer à une température aussi basse que possible, vers — 5° à — 10°, par exemple. Le méthyl-3-pentine-1-ol-3 bout à 120° sous 760 mm.

Préparation du diméthyl-2.6-octine-4-diol-3.6 : Une molécule de méthylpentinol réagit sur deux molécules de bromure d'éthylmagnésium qui substitue aux deux atomes d'hydrogène acide de l'alcool deux radicaux Mg.Br. On cesse l'addition d'alcool dans la solution étherée de bromure d'éthylmagnésium quand on voit que le dégagement d'éthane s'arrête. Le dérivé magnésien ainsi préparé, par action sur l'aldéhyde isobutyrique (II) fournit avec un rendement de 55 0/0 du diméthyl-2.6-octine-4-diol-3.6 (III). Ce glycol est distillé dans le vide : E = 128° sous 16 mm.

Préparation de l'alloocimène : Le glycol précédent fut hydrogéné à 45° en présence de nickel de Raney. Ainsi que nous avons pu le constater dans d'autres cas, ceux du diméthyl-2.5-hexine-3-diol-2.5 et du diméthyl-3.6-octine-4-diol-3.6, on s'arrête aisément au stade éthylénique. Par chauffage à 180° du diméthyl-2.6-octène-4-diol-3.6 (IV), et entraînement des produits formés par un courant d'anhydride carbonique, ce glycol se déshydrate. Des produits de déshy-

dratation, on retire après rectification deux portions principales :

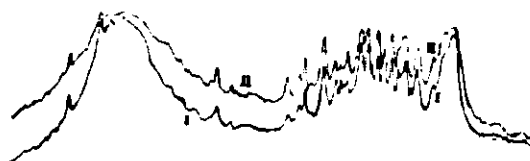
1°) Un liquide passant à 53°-54° sous 16 mm. et dont le spectre Raman indique que c'est très vraisemblablement un mélange.

2°) De l'allocimène (V) distillant à 85°-88° sous 16 mm.

Identification de l'alloocimène : Nous avons identifié l'alloocimène ainsi préparé avec l'alloocimène provenant de la pyrogénéation du pinène de deux manières différentes :

1°) Leurs dérivés maléiques fondent tous deux à 81°, et le mélange des deux fond aussi à la même température.

2°) Leurs spectres Raman se sont révélés identiques. La figure montre les enregistrements microphotométriques des deux spectres. La courbe I est celle de l'alloocimène de synthèse et la courbe II celle de l'allocimène préparé par pyrolyse du pinène.



#### BIBLIOGRAPHIE.

(1) ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1907, 26, 157; 1908, 27, 422.

(2) ARBUSOW, *Ber.*, 1934, 67, 563 et 569.

(3) FISCHER et LÖWENBERG, *Ber.*, 1933, 66, 673.

(4) BOURGUEL et RAMBAUD, *Bull. Soc. Chim.*, 1930, 47, 186.

(5) BURKHARDT et HINDLEY, *J. Chem. Soc.*, 1938, 987.

(6) ENKLAAR, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1916, 36, 223 et 229.

(7) MARVEL et COLL., *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 68, 972.

Pour une bibliographie plus complète sur l'alloocimène, consulter : Dupont, Desreux, Dulou, Picoux, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 336.

Laboratoire de l'E. N. S., Mars 1941.

#### N° 37. — Sur la réduction des arsénates par le gaz sulfureux en vue de leur dosage; par R. GROS.

(14.2.1941.)

L'auteur a repris l'étude de la réduction des arsénates par le gaz sulfureux en utilisant comme source de gaz sulfureux la solution commerciale de bisulfite de sodium. Il étudie d'une façon systématique les divers facteurs qui peuvent influencer la réaction et indique les meilleures conditions d'emploi de ce réducteur.

Le dosage de l'arsenic combiné ou associé à des matières organiques comporte tout d'abord sa minéralisation.

A cette fin, il existe de très nombreuses méthodes utilisant géné-

ralement des mélanges oxydants qui amènent l'arsenic à l'état d'acide arsénique (emploi de chlorate de potassium + acide chlorhydrique, mélange sulfonitrique, sulfopermanganique, acide sulfurique + perhydrol, persulfates, mélange sulfonitroperchlorique, etc...).

L'acide arsénique est ensuite dosé soit par pesée, soit volumétriquement.

Il existe un nombre considérable de méthodes dont le choix sera fixé par le milieu où se trouve l'arsenic et la nature des éléments qui peuvent l'accompagner.

Certains auteurs (1 et 2) ont constaté que l'arsenic était souvent minéralisé bien avant la fin de la destruction de la matière organique.

Selon eux, le carbone agissant sur  $\text{SO}_4\text{H}_2$  donne naissance à du gaz sulfureux qui amène l'arsenic à l'état d'anhydride arsénieux.

Après élimination de l'excès de  $\text{SO}_2$  on termine par un dosage iodométrique en présence de  $\text{CO}_3\text{HK}$ .

Nous nous sommes intéressé aux méthodes volumétriques de dosage de l'anhydride arsénieux basées sur l'emploi de l'iode ou du brome naissant.

Dans le cas le plus général, l'arsenic se trouve, après sa minéralisation, à l'état d'acide arsénique.

Il faut donc le réduire. Pour cette opération, on peut utiliser :

Soit la technique de Fleury (3) à l'iodure de potassium, qui donne d'excellents résultats, mais présente l'inconvénient d'être onéreuse ;

Soit la technique au sulfate d'hydrazine (4) qui nécessite un chauffage assez prolongé pour l'élimination de l'excès d'hydrazine. Par suite de la concentration élevée en acide sulfurique, l'élévation de la température peut entraîner, comme nous l'avons constaté, des pertes d'arsenic ;

Soit la propriété réductrice de  $\text{SO}_2$ . Après un barbotage dans la solution d'acide arsénique, on élimine l'excès de  $\text{SO}_2$  par ébullition, on termine par un dosage iodométrique.

C'est cette dernière réaction, qui nous a semblé pratique, que nous avons spécialement étudiée.

Nous nous sommes rapidement aperçu que, suivant les conditions opératoires, nous obtenions des résultats inconstants (rendements de 55 à 80 0/0).

Et pourtant, l'absence de précisions sur l'emploi de  $\text{SO}_2$  pouvait permettre de penser que l'opération était extrêmement simple.

Cette réaction signalée par Wöhler (5) a été appliquée par Fresenius (6) à l'analyse quantitative des arséniate.

Voici en quels termes s'exprime cet auteur :

« L'acide arsénique peut également être dosé par la solution  
« titrée d'iode, après avoir été réduit en acide arsénieux par  $\text{SO}_2$ .  
« A cet effet, on dissout l'acide arsénique ou l'arséniate (1,5 à 2 g.)  
« dans 100  $\text{cm}^3$  d'eau, puis on sature la solution en y faisant passer  
« un courant d'acide sulfureux lavé, on porte à l'ébullition dans  
« une capsule de porcelaine de façon à expulser complètement  
« l'excès de  $\text{SO}_2$  et on verse le liquide refroidi..., etc... ».



Treadwell (7) et nombre d'auteurs qui mentionnent cette technique n'apportent pas plus de précisions.

Nous avons donc repris l'étude de cette réaction en utilisant comme source de gaz sulfureux la solution commerciale de bisulfite d'usage courant dans tous les laboratoires.

Par une étude systématique des divers facteurs qui peuvent influencer la réaction nous avons déterminé les meilleures conditions d'emploi de ce réducteur.

C'est le résultat de ces observations que nous nous proposons d'exposer tout d'abord.

Les essais ont été faits sur un arséniate disodique, pur Codex, contrôlé par un dosage pondéral à l'état d'arséniate ammoniacomagnésien.

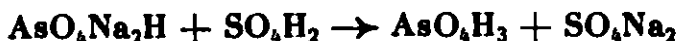
Ce produit contenait 24,03 0/0 d'arsenic métallodique, répondant par conséquent à la formule  $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , poids moléculaire 312.

La solution commerciale de bisulfite de sodium technique (35/36° B°) avait une teneur en  $\text{SO}_2$  de 28,20 g pour 100 cm<sup>3</sup> (dosage iodométrique) (8).

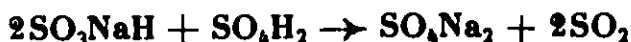
Pour les dosages, nous avons fait usage de solutions d'iode N/10 et N/100 en présence de bicarbonate de potassium et d'empois d'amidon.

*Mécanisme rationnel.* — Rappelons schématiquement les diverses réactions qui interviennent au cours du dosage :

1° Libération de l'acide arsénique ;



2° Libération de  $\text{SO}_2$  de la solution de bisulfite de sodium ;



3° Réduction de l'acide arsénique ;



4° Oxydation de l'acide arsénieux par l'iode ;



Pour la simplification des calculs, nous avons fait une solution d'arséniate de sodium, à 5 g 60 par litre, correspondant volume à volume à la solution d'iode N/10.

Les dosages ont porté sur des prises de solution d'arséniate de 5 cm<sup>3</sup> et les titrages à l'iode ont été faits avec une burette de précision graduée en 1/20 de cm<sup>3</sup>.

Pour déplacer l'acide arsénique de 5 cm<sup>3</sup> de solution, il faut 0,5 cm<sup>3</sup> de  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$

Nous avons calculé que la libération totale de  $\text{SO}_2$  exigeait, par cm<sup>3</sup> de solution de bisulfite utilisée, 4,4 cm<sup>3</sup>  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$  ou 0,13 cm<sup>3</sup>  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré à 66° B°.

La quantité de  $\text{SO}_2$  théoriquement nécessaire à la réduction de 5 cm<sup>3</sup> de solution d'arséniate est de 16 mg., soit 0,0565 cm<sup>3</sup> de solution de bisulfite.

Ces considérations ont guidé nos premiers essais.

*Technique.* — Elle est très simple :

Dans un Erlenmeyer de 250 cm<sup>3</sup>, en pyrex, à col large, muni d'un bon bouchon de liège, on introduit successivement :

Solution d'arséniate de sodium..... 5 cm<sup>3</sup>.

Solution de bisulfite de sodium..... quantité choisie.

Eau distillée q. s. pour le volume adopté.

Et enfin :

$\text{SO}_4\text{H}_2$ , quantité déterminée par celle du bisulfite.

On bouche aussitôt hermétiquement,

Au bout du temps de contact et à la température choisie, on verse 0,5 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique concentré, on ajoute 3 ou 4 grains de pierre ponce et on porte à l'ébullition, maintenue 3 à 4 minutes pour chasser tout l'excès de  $\text{SO}_2$ .

Nous avons contrôlé à l'aide du papier iodo-amidoné de Bougault et Cattelain (9) que le gaz sulfureux était ainsi complètement éliminé.

L'odorat est également un moyen sensible d'appréciation.

L'Erlenmeyer est refroidi sous l'eau courante, on ajoute i à 2 gouttes de solution de rouge de méthyle comme indicateur et on neutralise à la lessive de soude pure sans dépasser le virage. Sinon on revient à un  $p_{\text{H}}$  acide avec une goutte de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré.

On ajoute 1 à 2 grammes de bicarbonate de potassium (l'extrémité d'une spatule), quelques gouttes d'empois d'amidon, on dilue à 100 cm<sup>3</sup> et on titre à l'aide de la solution d'iode N/10 avec une burette graduée en 1/20<sup>e</sup> de cm<sup>3</sup>.

*Remarque.* — Un essai témoin nous a permis de constater qu'après élimination de  $\text{SO}_2$  par ébullition, il y avait une très légère absorption d'iode proportionnelle à la quantité de bisulfite de sodium mise en œuvre.

Cette absorption est absolument indépendante de la quantité d'acide sulfurique introduite, de la dilution et de la durée de l'ébullition.

Par 5 cm<sup>3</sup> de solution de bisulfite utilisée, nous avons trouvé 0,12 cm<sup>3</sup> d'iode N/10.

Nous avons naturellement tenu compte de cette lecture dans l'estimation de nos résultats.

#### *Étude de la réaction. Influence des divers facteurs.*

Nous avons fait un premier dosage avec :

|                                             |      |                 |
|---------------------------------------------|------|-----------------|
| Solution d'arséniate de sodium.....         | 5    | cm <sup>3</sup> |
| Solution de bisulfite de sodium.....        | 0,5  | cm <sup>3</sup> |
| $\text{SO}_4\text{H}_2$ dilué à 10 0/0..... | 0,75 | cm <sup>3</sup> |
| Eau distillée q. s. p. faire.....           | 15   | cm <sup>3</sup> |

La quantité de bisulfite représente 10 fois la quantité théoriquement nécessaire et l'acide sulfurique est limité strictement à la quantité nécessaire à la libération totale de  $\text{SO}_2$ .

Après 15 minutes de contact, à la température du laboratoire, le rendement a été de 27 0/0.

*Influence de la température.* — Elle est pratiquement nulle.

Un dosage effectué au B.-M. à  $100^\circ$  a donné, avec les mêmes proportions, dans un Erlenmeyer hermétiquement bouché, un résultat sensiblement analogue.

L'élévation de température doit accélérer la vitesse de réaction, mais elle diminue la solubilité de  $\text{SO}_2$ , aussi un équilibre semble-t-il s'établir.

Il n'y a donc pas avantage à porter au B.-M., il peut même y avoir un inconvénient avec des quantités plus considérables de bisulfite : l'explosion du récipient.

Ces premières observations nous ont permis d'orienter les essais suivants pour l'étude de l'influence des autres facteurs.

#### *Variations en fonction de la concentration en $\text{SO}_2$ .*

Le rapport  $\frac{\text{Bisulfite}}{\text{SO}_4\text{H}_2}$  reste constant, le volume total adopté est  $15 \text{ cm}^3$ , le temps de contact, 15 minutes, la température, celle du laboratoire.

Nous avons fait la série de dosages suivants :

|                                                    |      |      |     |   |     |      |   |
|----------------------------------------------------|------|------|-----|---|-----|------|---|
| Solution d'arséniate de sodium en $\text{cm}^3$ .. | 5    | 5    | 5   | 5 | 5   | 5    | 5 |
| Bisulfite de sodium.....                           | 0,50 | 0,75 | 1   | 2 | 3   | 3,5  | 4 |
| Eau distillée.....                                 | 0,75 | 1,10 | 1,5 | 3 | 4,5 | 5,25 | 6 |
| $\text{SO}_2\text{H}_2$ à 10 0/0.....              | 8,75 | 8,15 | 7,5 | 5 | 2,5 | 1,25 | 0 |
| et                                                 |      |      |     |   |     |      |   |
| Solution d'arséniate de sodium en $\text{cm}^3$ .. | 5    |      |     |   |     |      |   |
| Bisulfite de sodium.....                           | 5    |      |     |   |     |      |   |
| $\text{SO}_2\text{H}_2$ pur.....                   | 0,75 |      |     |   |     |      |   |
| Eau distillée.....                                 | 4,25 |      |     |   |     |      |   |

dont voici les résultats :

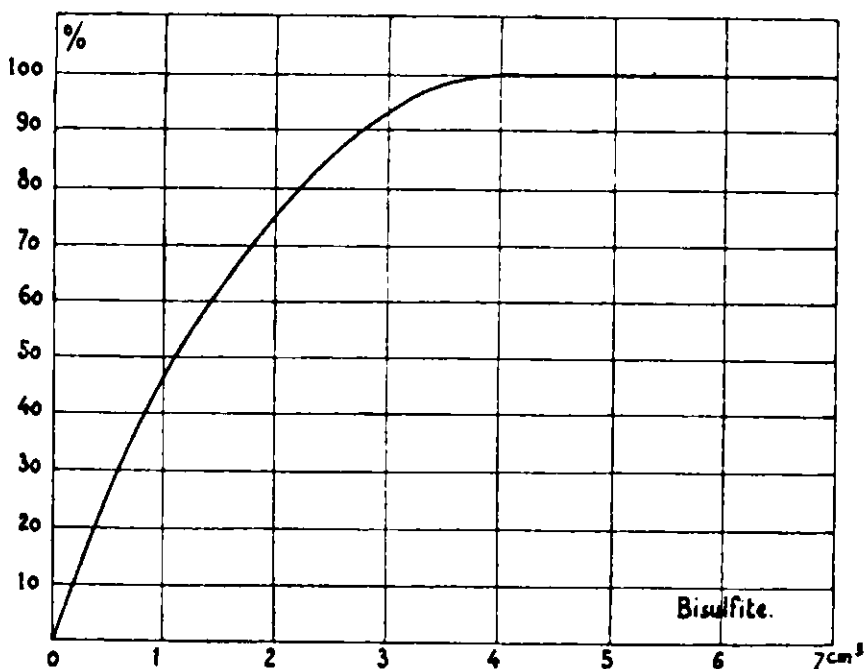
| Quantités de Bisulfite en $\text{cm}^3$ | Rendement 0/0 |
|-----------------------------------------|---------------|
| 0,5                                     | 27            |
| 0,75                                    | 39            |
| 1                                       | 48            |
| 2                                       | 76,4          |
| 3                                       | 94            |
| 3,5                                     | 88            |
| 4                                       | 100           |
| 5                                       | 100           |

traduits par la courbe I.

Par conséquent, à la température du laboratoire, pour un volume total de  $15 \text{ cm}^3$ , après 15 minutes de contact, le rendement théorique est atteint avec une quantité minima de bisulfite de  $4 \text{ cm}^3$ , soit 1 g 128  $\text{SO}_2$  ou 75 mg par  $\text{cm}^3$  de liquide.

En se reportant aux tables de solubilité du gaz sulfureux et en particulier à celles publiées par Schoenfeld (10) et Roozeboom (11) on constate qu'à  $18^\circ$  elle est en moyenne de 0,135 g par  $\text{cm}^3$  d'eau distillée.

Nous n'avons donc pas atteint la saturation en  $\text{SO}_2$ . Nous verrons un peu plus loin qu'à saturation, la réduction est sensiblement plus rapide.



Courbe I. — Variations en fonction de la concentration en  $\text{SO}_2$ .

Nous avons fait une deuxième série de dosages avec les proportions suivantes :

|                                      |                    |
|--------------------------------------|--------------------|
| Solution d'arséniate de sodium ..... | 5 $\text{cm}^3$    |
| Bisulfite de sodium.....             | 5 $\text{cm}^3$    |
| $\text{SO}_2\text{H}_2$ pur.....     | 0,75 $\text{cm}^3$ |

que nous avons amenées à diverses dilutions.

Voici nos résultats, après 15 minutes de contact à la température du laboratoire :

| Dilution (en $\text{cm}^3$ ) | Rendement 0/0 |
|------------------------------|---------------|
| 15                           | 100           |
| 20                           | 100           |
| 25                           | 100           |
| 40                           | 98,6          |
| 70                           | 85            |
| 80                           | 73            |
| 100                          | 77,6          |

traduits par la courbe II.

*Conclusion pratique.* — Jusqu'à dilution au 1/5 de la solution de bisulfite de sodium en 15 minutes, la réduction est totale.

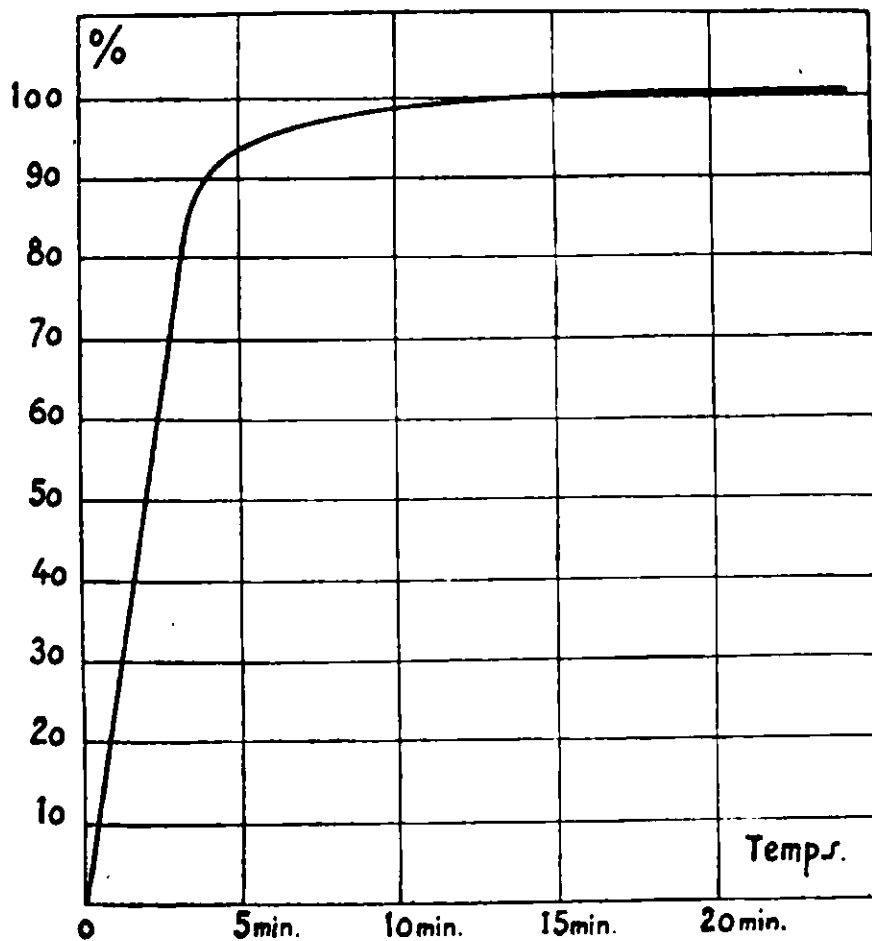
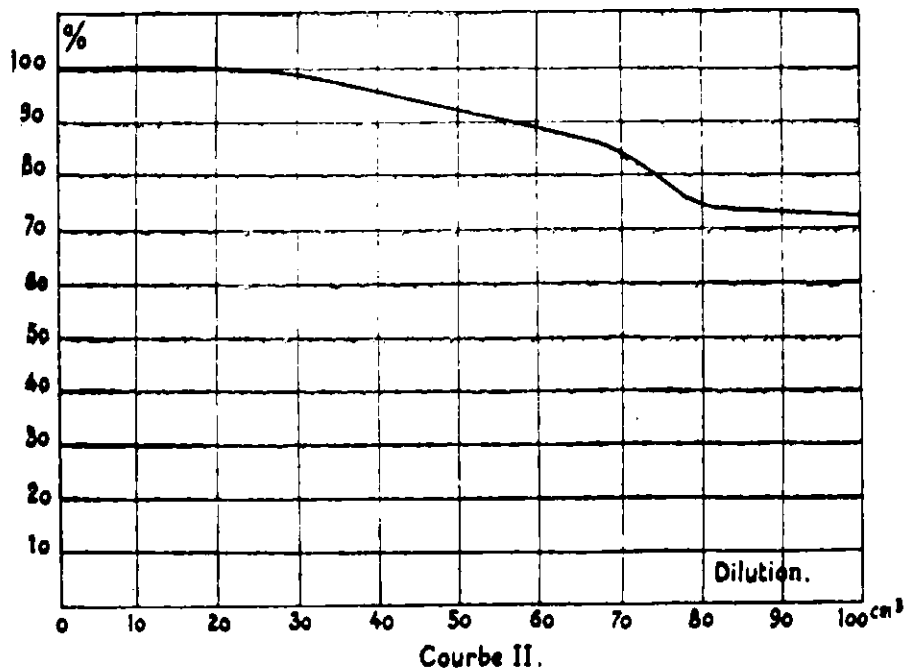
#### *Variations en fonction du temps.*

Pour la même quantité d'arséniate, avec 5  $\text{cm}^3$  de solution de bisulfite, un volume total de 15  $\text{cm}^3$  à la température du laboratoire, voici nos résultats :

Temps Rendement 0/0

|         |     |
|---------|-----|
| 5 min.  | 94  |
| 10 min. | 98  |
| 15 min. | 100 |
| 20 min. | 100 |

traduits par la courbe III.



Courbe III. - Variations en fonction du Temps.

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons introduit 10 cm<sup>3</sup> de bisulfite pour un volume total de 20 cm<sup>3</sup>, les autres facteurs ne changent pas.

Voici les chiffres :

| Temps  | Rendement 0/0 |
|--------|---------------|
| 1 min. | 89,2          |
| 2 min. | 100           |
| 3 min. | 100           |

La quantité de SO<sub>2</sub> se trouve dans ce cas de 140 mg. par cm<sup>3</sup>. Il y a saturation. La vitesse de réaction en est très sensiblement accrue.

*Remarque.* — Dans les expériences ci-dessus, nous avons utilisé de l'acide sulfurique concentré mesuré avec une pipette de précision.

Si l'on verse de l'acide dilué, à 10 0/0 par exemple, pour le même volume total la réaction est moins rapide. En deux minutes, on n'obtient que 86 0/0 de rendement.

En versant de l'acide concentré, il y a échauffement, décomposition plus rapide du bisulfite et accélération de la réduction.

Dans tous les cas, on voit que la vitesse de réaction est grande.

Pratiquement, pour un volume de 15 à 25 cm<sup>3</sup>, avec 5 cm<sup>3</sup> de bisulfite, la réaction est terminée en 15 minutes.

Avec une quantité double de solution de bisulfite, en employant de l'acide sulfurique concentré, la réduction est complète en deux minutes.

#### *Variations en fonction de la concentration en SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.*

Pour 5 cm<sup>3</sup> de bisulfite de sodium, nous savons qu'il faut 0,75 cm<sup>3</sup> de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> à 66° B<sup>é</sup>.

Nous avons fait une série de dosages en introduisant des quantités d'acide sulfurique allant depuis 1/75 jusqu'à plus de 6 fois cette valeur théorique.

Le volume total est maintenu à 15 cm<sup>3</sup>, le temps de contact est de 15 minutes, la température celle du laboratoire.

Voici les résultats :

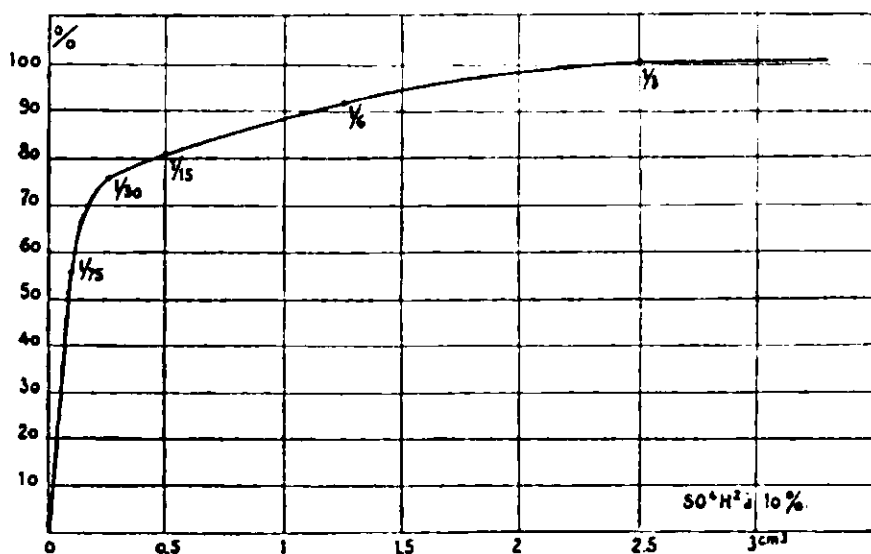
|                                                   | Quantités de<br>(en cm <sup>3</sup> ) | Proportion | Rendements<br>0/0 |
|---------------------------------------------------|---------------------------------------|------------|-------------------|
| SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> à 10 0/0 .....     | 0,10                                  | 1,75       | 55,6              |
|                                                   | 0,25                                  | 1,30       | 76,6              |
|                                                   | 0,50                                  | 1,15       | 81,6              |
|                                                   | 1,25                                  | 1,6        | 92,6              |
|                                                   | 2,50                                  | 1,3        | 100               |
| SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> pur, concentré ... | 0,75                                  | 1          | 100               |
|                                                   | 1,50                                  | 2          | 97                |
|                                                   | 3                                     | 4          | 52,6              |
|                                                   | 5                                     | 6,6        | 27,6              |

En raison de l'espace nécessaire, il n'était pas possible de traduire ces résultats sur la même courbe, nous en avons tracé une pour l'acide dilué à 10 0/0 et une autre pour l'acide pur concentré (Courbes IV et V).

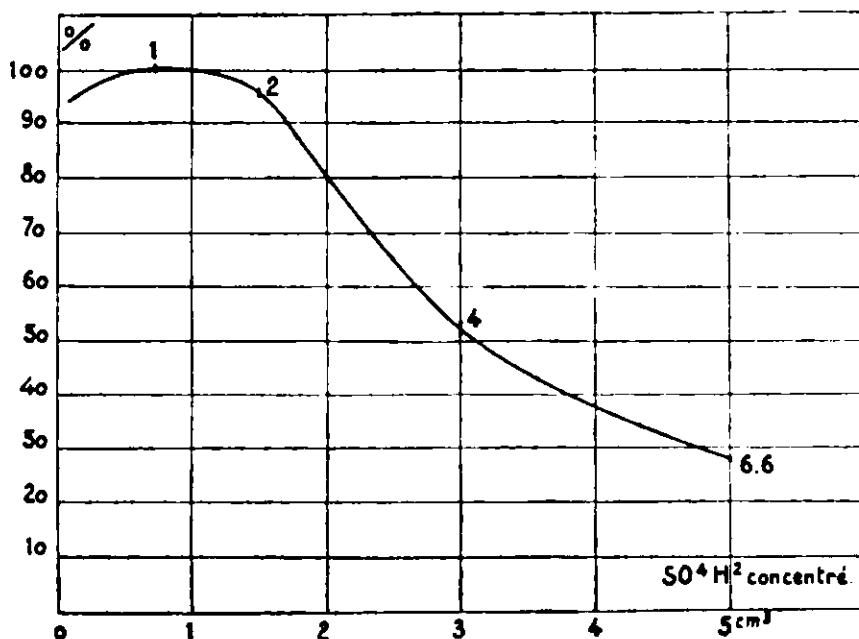
Nous constatons que la concentration en acide sulfurique a une influence sensible sur les résultats.

Les rendements théoriques sont obtenus avec des concentrations comprises entre  $1/3$  et  $1$  fois et demie la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire à la libération totale de  $\text{SO}_2$ .

Pour des raisons différentes, un défaut ou un excès de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  ralentissent la réaction.



Courbe IV. — Variations en fonction de la concentration en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .



Courbe V. — Variations en fonction de la concentration en  $\text{SO}_4\text{H}_2$ .

Si la quantité est trop faible, la concentration en  $\text{SO}_2$  est peu élevée, la réduction se fait plus lentement (action de masse).

Si la quantité est trop forte, la solubilité de  $\text{SO}_2$  diminue et le résultat est le même.

Dans la pratique, il faudra ajouter à une solution d'arséniate parfaitement neutralisée les proportions :

Bisulfite de sodium à 36° Bé.. 5 cm<sup>3</sup>  
 SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pur à 66° Bé..... 0 cm<sup>3</sup> 75

mesurées avec des pipettes précises.

*Remarque.* — En examinant les réactions qui conduisent à la transformation de l'acide arsénique en acide arsénieux, on constate que l'acide sulfurique introduit pour libérer le gaz sulfureux se retrouve intégralement en fin de réaction.

Il doit donc suffire d'un très léger excès d'acide pour conduire la réaction à son terme.

Il sera seulement atteint en un temps plus long en raison de la faible concentration en SO<sub>2</sub>.

Nous avons mis ce fait en évidence dans une nouvelle série d'expériences.

Le calcul nous montre qu'il faut 24 mg de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> pour libérer l'acide arsénique de 5 cm<sup>3</sup> de solution d'arséniate.

La réduction de la même quantité d'acide arsénique exige 16 mg de SO<sub>2</sub> dont le déplacement nécessite lui-même 12,25 mg de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Théoriquement, il faudrait donc introduire 36,75 mg de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Nous avons fait une série de dosages, après des temps de contact échelonnés, avec un mélange 33,12 mg, soit 1 cm<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dilué à 2 0/0 par 5 cm<sup>3</sup> de sol. d'arséniate de sodium.

Nous avons préparé le mélange suivant :

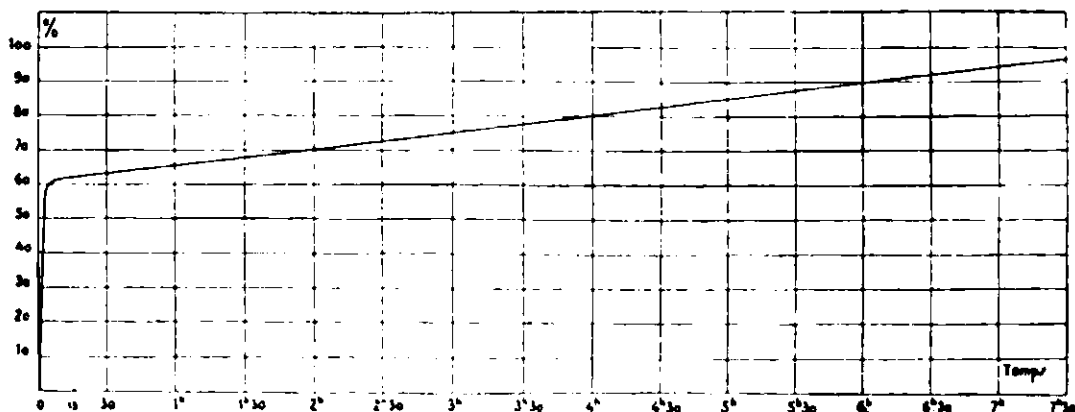
|                                             |                     |
|---------------------------------------------|---------------------|
| Solution d'arséniate de sodium..            | 50 cm <sup>3</sup>  |
| Solution de bisulfite de sodium..           | 50 cm <sup>3</sup>  |
| SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> à 2 0/0..... | 10 cm <sup>3</sup>  |
| Eau distillée q.s. pr. faire.....           | 200 cm <sup>3</sup> |

Chaque prise d'essai était de 20 cm<sup>3</sup>.

Voici nos résultats :

| Temps        | Rendements 0/0 |
|--------------|----------------|
| 3 min.       | 58,8           |
| 6 min.       | 61             |
| 12 min.      | 61,8           |
| 25 min.      | 63,8           |
| 55 min.      | 67,8           |
| 1 h. 30 min. | 72,8           |
| 4 h. 30 min. | 83,10          |

et leur représentation graphique (Courbe VI).



Courbe VI.



Le prolongement de cette courbe laisse prévoir que la réaction sera terminée en 8 heures.

L'expérience a pleinement confirmé les prévisions.

*Influence de la concentration en acide arsénique.* — Les limites entre lesquelles on pourra doser avec exactitude l'arsenic par iodo-métrie sont fixées :

1° D'une part, par la précision des lectures des volumes d'iode consommé, c'est-à-dire fonction de la concentration de la solution titrée d'iode, du volume utilisé et de la sensibilité de la burette graduée.

2° D'autre part, pour de petites quantités d'arsenic, par la sensibilité du virage à l'empois d'amidon.

Pratiquement, avec une solution d'iode N/10, on pourra faire, avec des erreurs relatives très faibles, des lectures de 1 à 25 cm<sup>3</sup>, équivalentes à des quantités de 4 à 100 mg. d'arsenic.

Dans les conditions expérimentales fixées, la concentration en acide arsénique n'a aucune influence.

En ce qui concerne la sensibilité, nous avons fait des dosages très précis avec des solutions d'iode N/100.

Nous avons fait l'essai suivant, accompagné d'un essai-témoin :

|                                                              |                     |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| Solution d'arséniate de sodium à 1 gr. 58 par litre....      | 5 cm <sup>3</sup>   |
| Bisulfite de sodium.....                                     | 5 cm <sup>3</sup>   |
| SO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> à 10 0/0.....                 | 7 cm <sup>3</sup> 5 |
| Eau distillée.....                                           | 2 cm <sup>3</sup> 5 |
| Iode N/100 consommé n = 6 cm <sup>3</sup> 2                  |                     |
| Pour le témoin..... n' = 1 cm <sup>3</sup> 2                 |                     |
| 6,2 - 1,2 = 5 cm <sup>3</sup> qui est le résultat théorique. |                     |

Rappelons que l'absorption d'iode N/10 était de 0,12 cm<sup>3</sup> pour l'essai-témoin, c'est-à-dire rigoureusement concordant,

Il ne faut pas modifier la concentration en SO<sub>2</sub>, même pour de faibles quantités d'arsenic.

Nous avons fait le même essai que ci-dessus, mais en introduisant 1 cm<sup>3</sup> de solution de bisulfite de sodium au lieu de 5 cm<sup>3</sup>, le rendement est tombé à 55 0/0.

La sensibilité du dosage est grande, avec une burette graduée en 1/20<sup>e</sup> de cm<sup>3</sup> on peut doser des quantités d'arsenic de l'ordre de 0,4 mg.

Toutefois, pour obtenir un virage très net à l'empois d'amidon, il est bon, surtout avec la solution d'iode N/10, de diluer la prise d'échantillon à 100 ou 125 cm<sup>3</sup>.

*Conclusions.* — La réduction de l'acide arsénique en acide arsénieux par le bisulfite de sodium, en vue d'un dosage iodométrique, se fait très rigoureusement.

Pour la réaliser, deux conditions essentielles sont à respecter :

1° Opérer avec une concentration en SO<sub>2</sub> voisine de la saturation ;

2° Introduire dans la solution à titrer, neutralisée, la quantité d'acide sulfurique strictement nécessaire au déplacement total du gaz sulfureux de la solution de bisulfite utilisée.

La solution commerciale de bisulfite de sodium (35-36° B<sup>é</sup>) titre environ 28 g à 29 g de SO<sub>2</sub> par 100 cm<sup>3</sup>.

La solubilité de  $\text{SO}_2$  dans l'eau est de 135 mg environ à  $15^\circ$  et 110 mg à  $20^\circ$ , par  $\text{cm}^3$  d'eau.

On obtient sensiblement la saturation en amenant 10  $\text{cm}^3$  de solution de bisulfite à la dilution de 25  $\text{cm}^3$ .

Pour déplacer 1 g de  $\text{SO}_2$ , il faut 0,816 g  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , ce qui correspond sensiblement à 1,5  $\text{cm}^3$  de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à  $66^\circ \text{B}^\circ$  par 10  $\text{cm}^3$  de solution de bisulfite.

A cette concentration, à la température du laboratoire, la réduction est totale en deux minutes.

Enfin, il ne faut pas oublier de faire un essai-témoin dans les mêmes conditions pour connaître la quantité, toujours faible, d'iode absorbé par la solution de bisulfite décomposée.

Cette quantité est constante pour une solution de bisulfite déterminée.

Pratiquement, nous avons adopté la technique suivante :

Dans un Erlenmeyer de 250  $\text{cm}^3$  à col large, en Pyrex, muni d'un bon bouchon de liège, on introduit dans l'ordre indiqué :

|                                                                        |                         |
|------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Solution d'arséniate de sodium, suivant la concentration en As...      | de 5 à 15 $\text{cm}^3$ |
| Solution de bisulfite de sodium à $36^\circ \text{O}/\text{O}$ Bé..... | 10 $\text{cm}^3$        |
| Eau distillée q.s. pr faire.....                                       | 35 $\text{cm}^3$        |
| Acide sulfurique à $66^\circ \text{B}^\circ$ , dilué au 1/3.....       | 4 $\text{cm}^3$ 5       |

Boucher aussitôt hermétiquement. Laisser 5 minutes en contact, puis ajouter :

|                               |                       |
|-------------------------------|-----------------------|
| Acide sulfurique concentré... | 0 $\text{cm}^3$ 5     |
| Eau distillée.....            | 10 à 15 $\text{cm}^3$ |

S à 4 grains de pierre ponce et porter à l'ébullition qu'on maintiendra 5 minutes pour chasser l'excès de  $\text{SO}_2$ .

S'en assurer à l'odeur.

Refroidir sous un courant d'eau froide. Neutraliser avec de la lessive de soude (environ 3  $\text{cm}^3$ ) en présence de rouge de méthyle, sans dépasser le virage. Sinon revenir en milieu acide avec 1 ou 2 gouttes de  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré.

Ajouter 1 à 2 g. de  $\text{CO}_3\text{KH}$ . Etendre à 100  $\text{cm}^3$ . Refroidir sous l'eau courante.

Titrer à l'iode en présence d'empois dans une burette graduée en 1/20 de  $\text{cm}^3$ .

Faire un essai témoin dans les mêmes conditions. Noter définitivement, pour la solution de bisulfite utilisée, le chiffre d'iode absorbé, le déduire du premier chiffre avant de calculer la teneur en arsenic.

Avec une solution d'iode N/10, on peut doser de 4 à 100 mg. d'arsenic.

Avec la même précision, on dose de 0,4 à 4 mg. d'arsenic avec une solution d'iode N/100.

Se rappeler que 1  $\text{cm}^3$  iode N/10  $\rightarrow$  3,748 mg d'arsenic.

*Remarque.* — Cette méthode permet le dosage de l'arsenic en présence de nombreux éléments minéraux.

En particulier, elle permet d'effectuer ce dosage en présence

d'alumine, chose impossible par les méthodes à l'arséniate ammoniaco-magnésien ou à l'arséniate d'argent.

Elle trouve une application pratique, comme nous nous proposons de l'indiquer, pour déterminer le titre en arsenic d'un arsénium d'aluminium.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) MORTON et KOCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1905, 37, 1247.
- (2) TIOLLAIS et M<sup>lle</sup> PERDREAU, *J. P. C.*, (9), 1940, 1, 9t.
- (3) P. FLEURY, Thèse doctorat Phien. Supérieur, Paris, 1920.
- (4) SCHULEK et VILLIECZ, *Z. anal. Chem.*, 1929, 76, 81-103.
- (5) WÖHLER, *Liebigs Ann.*, 1839, 30, 224.
- (6) FRESENIUS, *Traité d'analyse chimique quantitative*, 1909, 1, 431.
- (7) TREADWELL, *Analyse quantitative*, 4<sup>e</sup> édition, 1924, p. 195.
- (8) DENIGÈS, *Précis de Chimie Analytique*, édition 1931, 1, 735.
- (9) BOUOAUULT et CATTELAÏN, *Ann. des Falsifications*, 1932, 25, 138.
- (10) SCHOENFELD, *Liebigs Ann.*, 1855, 1, 95.
- (11) ROOZEBOOM, *Rec. Trav. Chim.*, 1884, 3, 29 et 1885, 4, 66.

#### N° 38. — Systèmes oxydo-réducteurs de l'iode et de ses dérivés; par Maurice BOURSTYN.

(18.2.1941.)

Les propriétés des systèmes oxydo-réducteurs : Iodate-Chlorure d'iode, Chlorure d'iode-Iode, Iodate-Iode, Iode-Iodure, Iode-Hypoiodite ont été étudiés en fonction du  $p_H$ . Des applications ont été faites relatives à la sensibilité de certains réactifs colorés de l'iode et à la stabilité des solutions de chlorure d'iode.

On sait que la force d'oxydation ou de réduction d'un système oxydo-réducteur est caractérisée par le potentiel normal  $E_0$  de ce système. Nous avons étudié la variation de  $E_0$  en fonction du  $p_H$  pour les plus importants des systèmes dérivés de l'iode.

**Mesure des potentiels.** — Les deux électrodes de référence utilisées sont : a) Un fil de platine poli trempé avant chaque mesure dans une solution sulfurique de permanganate de potassium et rincée ensuite à l'eau distillée.

b) Une électrode au calomel à chlorure de potassium saturé.

Le potentiel est mesuré au moyen d'un potentiomètre à fil par la méthode d'opposition. La précision obtenue est de un centivolt, précision suffisante dans le cas présent.

**Mesure du  $p_H$ .** — Nous avons utilisé une électrode de verre montée sur un dispositif d'amplication à lampe et donnant le  $p_H$  par lecture directe avec une précision de 0,05 unité de  $p_H$ .

Les mesures ont été faites dans le domaine de  $p_H$  suivant : Acides 10N à  $p_H$  12. Deux méthodes ont été employées.

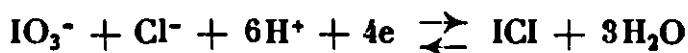
1° **Méthode.** — Principe : Si on trace, par exemple, la courbe potentiométrique de l'oxydation de l'iodure de potassium titré par l'iodate de potassium titré (potentiels en fonction des  $cm^3$  d'iodate

ajoutés) en milieu  $\text{ClH6N}$ , on constate l'existence de 3 paliers correspondant respectivement aux systèmes Iodure-Iode, Iode-Chlorure d'Iode, Chlorure d'Iode-Iodate. Le potentiel normal  $E_0$  est donné par le point du palier pour lequel la forme réduite et la forme oxydée sont en quantités égales. Nous avons répété ces mesures en faisant varier le  $p_H$  et en changeant les oxydants et les réducteurs.

2° *Méthode.* — Principe : Soit le système Iodate-Chlorure d'Iode réalisé par un mélange en proportions convenables d'iodate et d'iodure. On se place d'abord en milieu très acide puis on ajoute de la soude peu à peu. Il est possible ainsi de tracer une courbe continue  $E_0=f(p_H)$ .

*Montage.* — Dans le vase à réaction plongent les deux électrodes servant à la mesure de  $E_0$  : fil de platine, électrode au calomel et les deux électrodes de mesure du  $p_H$  : électrode de verre et électrode : Argent, chlorure d'argent, chlorure de potassium saturé. On agite soigneusement et on attend que le potentiel devienne stable.

### I. — Système Iodate-Chlorure d'Iode (courbe 1).



1° *Méthode.* — L'oxydation de l'iodure de potassium titré (environ N/100) par l'iodate de potassium titré (environ N/10) en milieu  $\text{ClH6N}$  fournit successivement les systèmes :

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| Iodure-Iode.....          | $E_0 = 0,59 \text{ V.}$ |
| Iode-Chlorure d'Iode....  | $= 0,85 \text{ V.}$     |
| Chlorure d'Iode-Iodate .. | $= 1,17 \text{ V.}$     |

A  $p_H = 0(\text{ClHN})$  la réduction de l'iodate par l'iodure fournit les 3 mêmes systèmes avec les valeurs suivantes :

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| Iodure-Iode.....          | $E_0 = 0,67 \text{ V.}$ |
| Iode-Chlorure d'Iode....  | $= 0,92 \text{ V.}$     |
| Chlorure d'Iode-Iodate .. | $= 1,05 \text{ V.}$     |

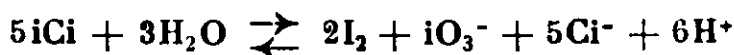
L'oxydation de l'iodure de potassium à  $p_H 4,5$  (tampon acétique) par la chloramine T ( $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{-N} \begin{smallmatrix} \text{CL} \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$ ) ou par l'hypochlorite de sodium en milieu saturé de chlorure de potassium, nécessaire à la formation de ICl, donne les valeurs suivantes :

|                           |                         |
|---------------------------|-------------------------|
| Iodure-Iode.....          | $E_0 = 0,68 \text{ V.}$ |
| Iode-Chlorure d'Iode....  | $= 0,92 \text{ V.}$     |
| Chlorure d'Iode-Iodate... | $= 0,97 \text{ V.}$     |

Les essais effectués au-dessus de  $p_H 5$  ne donnent plus le système Iodate-Chlorure d'Iode, le Chlorure d'Iode étant hydrolysé.

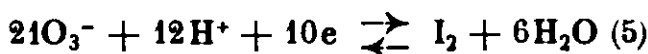
2° *Méthode.* — Nous avons pris 100  $\text{cm}^3$  d'acide chlorhydrique normal renfermant 0,001 mol. g. de IK et 0,002 mol. g. de  $\text{IO}_3\text{K}$ . Dans cette solution on introduit d'abord de la soude 1 ON (variation lente du  $p_H$ ) puis de la soude normale. Jusqu'à  $p_H 2,5$  la solution reste jaune citron mais le potentiel baisse rapidement. Cette dimi-

nution de potentiel montre que l'ion  $\text{IO}_3^-$  n'est oxydant qu'en milieu franchement acide. En milieu neutre ou alcalin il n'est réduit que par des réducteurs très énergiques (sulfures, sulfites) qui donnent directement l'iodure (1) (2). Les courbes potentiométriques tracées au cours de ces réductions ne présentent pas de paliers, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de système oxydo-réducteur délini. De  $p_H$  2,5 à  $p_H$  5 le potentiel est stable. La solution devient orangée et à  $p_H$  6 elle est brun foncé, l'iode étant produit par hydrolyse du chlorure d'iode probablement suivant cette réaction (3) (4) :



Ce phénomène s'accompagne d'une baisse sensible du potentiel. Entre  $p_H$  7 et 11,5 la courbe est rectiligne et la solution se décolore petit à petit, l'iode se dissolvant en milieu alcalin pour donner de l'hypoiodite, hydrolysé fortement en acide hypoiodeux dont l'odeur est très nette en fin d'opération.

## II. — Système Iodate-Iode (courbe 2).



Pour éviter la formation de chlorure d'iode nous opérons toujours en l'absence d'ions  $\text{Cl}^-$ .

1° *Méthode.* — En milieu  $\text{SO}_4\text{H}_2$  9N la réduction de l'iodate par l'iodure permet de tracer une courbe présentant deux paliers :

| Système          | $E_0$   |
|------------------|---------|
| Iodate-Iode..... | 1,13 V. |
| Iode-Iodure..... | 0,62 V. |

La même réaction effectuée à  $p_H$  voisin de 0 (acide sulfurique normal) fournit les mêmes systèmes :

|                  |         |
|------------------|---------|
| Iodate-Iode..... | 1,01 V. |
| Iode-Iodure..... | 0,60 V. |

A  $p_H$  4,5 nous oxydons l'iodure par l'hypochlorite de sodium et nous obtenons :

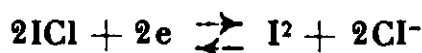
|                  |         |
|------------------|---------|
| Iodate-Iode..... | 0,80 V. |
| Iode-Iodure..... | 0,68 V. |

au-dessus de  $p_H$  5 l'iodure ne peut plus donner l'iodate par oxydation. Quant à l'iodate on peut encore le réduire à l'état d'iodure en utilisant des réducteurs très énergiques mais les courbes ne présentent pas de paliers.

2° *Méthode.* — Dans 100  $\text{cm}^3$  d'acide sulfurique normal nous dissolvons : 0,138 g de IK et 0,249 g de  $\text{IO}_3\text{K}$  (pour réaliser la proportion de 5 mol. g d'iodure pour 7 mol. g d'iodate). L'iode formé précipite. Le potentiel du système baisse rapidement quand on commence à ajouter la soude (jusque  $p_H$  2 environ). Nous vérifions ainsi que le pouvoir oxydant de l'ion  $\text{IO}_3^-$  n'est fort qu'en milieu très acide. De

$p_H$  2 à  $p_H$  5,5 le potentiel est stable; la solution est brun clair et renferme toujours de l'iode solide qui commence à se dissoudre de façon sensible à partir de  $p_H$  6, dissolution qui s'accompagne d'une baisse rapide du potentiel. Entre  $p_H$  7 et  $p_H$  11, la courbe est sensiblement rectiligne. A  $p_H$  10 il n'y a plus d'iode solide et la solution est jaune pâle jusqu'en fin d'opération; elle présente alors très nettement l'odeur safranée de l'acide hypoiodeux. L'iodate non transformé subsiste dans le milieu mais il ne semble plus avoir d'influence sur le potentiel dès  $p_H$  6. En effet la partie rectiligne de la courbe pendant laquelle l'iode solide se dissout correspond au système iode-hypoiodite.

### III. — Système Chlorure d'Iode-Iode (courbe 3).



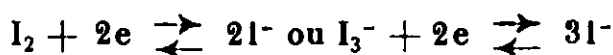
1° *Méthode.* — Nous avons vu précédemment comment ce système a été obtenu; nous rappelons les valeurs de  $E_0$ .

| $p_H$                      | $E_0$   |
|----------------------------|---------|
| $\text{ClH.6N} \dots\dots$ | 0,85 V. |
| 0.....                     | 0,92 V. |
| 4,5.....                   | 0,92 V. |

Au dessus de  $p_H$  5 le chlorure d'iode étant hydrolysé le système Chlorure d'Iode-Iode n'existe plus.

2° *Méthode.* — Pour favoriser la formation de  $\text{ICl}$  nous opérons en milieu très riche en ions  $\text{Cl}^-$  — (acide chlorhydrique saturé de chlorure de potassium). Le mélange iodate-iodure se compose de 0,0005 mol. g de  $\text{IO}_3\text{K}$  et 0,0015 mol. g de  $\text{IK}$  dans 100  $\text{cm}^3$  de  $\text{ClH}$  normal. La solution ainsi formée est rouge brun foncé car  $\text{ICl}$  en présence d'un gros excès d'acide chlorhydrique donne un complexe  $[\text{ICl}_2]^-$  (6); l'iode ne précipite pas. Jusqu'à  $p_H$  6 environ le potentiel reste stable et la solution ne change pas d'aspect. A partir de  $p_H$  6 en même temps que le potentiel subit une baisse rapide, la solution change brusquement de couleur et devient jaune orangée. Ceci correspond à la destruction du complexe par hydrolyse du chlorure d'iode; vers  $p_H$  7,5 l'iode se transforme en hypoiodite et la solution se décolore peu à peu tandis que la courbe est rectiligne jusque vers  $p_H$  11,5. Comme pour les systèmes précédents en fin d'opération l'odeur de l'acide hypoiodeux est très nette.

### IV. — Système Iode-Iodure (courbe 5).



1° *Méthode.* — Voici les résultats obtenus précédemment jusque  $p_H$  5 :

| $p_H$                                                | $E_0$   |
|------------------------------------------------------|---------|
| $\text{SO}_3\text{H}_2 \cdot 9\text{N} \dots\dots$   | 0,62 V. |
| $\text{ClH.6N} \dots\dots$                           | 0,59 V. |
| $\text{O}(\text{SO}_3\text{H}_2\text{N}) \dots\dots$ | 0,69 V. |
| $\text{O}(\text{ClHN}) \dots\dots$                   | 0,67 V. |
| 4,5.....                                             | 0,68 V. |

A  $p_H$  8,3 (solution saturée de bicarbonate de sodium), l'oxydation de l'iodure par l'hypochlorite donne de l'iode  $E_0 = 0,67$  V.

A  $p_H$  10,6 (tampon borax-soude) nous constituons un mélange iode-iodure. La solution est orangée; la formation d'hypolodite est très importante et il ne reste que peu d'iode libre, d'où baisse sensible du potentiel qui a pour valeur  $E_0 = 0,59$  V.

#### V. — Système Iode-Hypoiodite (courbe 5).

L'équation de formation de ce système est différente selon qu'on est en milieu neutre ou alcalin (7) :

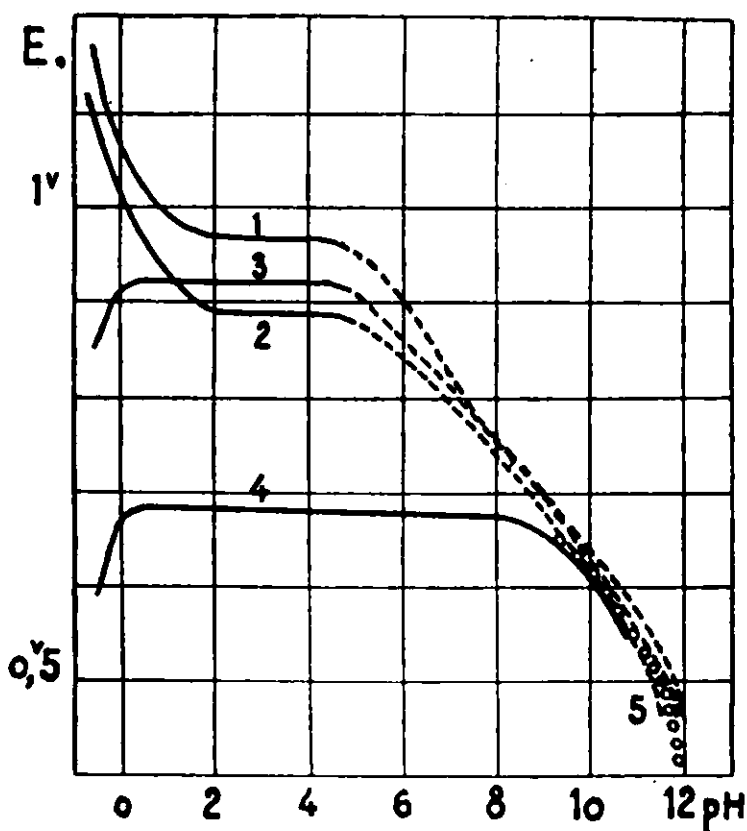
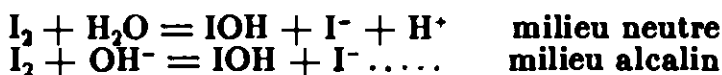


Fig. 1

1) Système Iodate - Chlorure d'Iode

2) — Iodate - Iode

3) — Chlorure d'Iode - Iode

4) Système Iode - Iodure

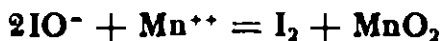
5) — Iode - Hypoiodite

————— Courbe obtenue par la 1<sup>re</sup> Méthode

..... Courbe obtenue par la 2<sup>e</sup> Méthode

o o o o o Courbe n° 5

Nous avons utilisé les propriétés oxydantes des hypoiodites vis-à-vis des sels manganéux qui donnent un précipité de bioxyde de manganèse  $MnO_2$ .



On fait couler une solution de sulfate manganoux  $\text{SO}_4\text{Mn}$  dans une solution titrée d'iode dans l'iodure de potassium (une mol. g. de  $\text{I}_2$  pour une mol. g. de  $\text{IK}$ ). La courbe potentiométrique présente au début un palier qui correspond au système  $\text{I}_2/\text{IO}^-$ . Puis le potentiel baisse et atteint celui du système  $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+4}$ . En opérant à différentes valeurs du  $p_{\text{H}}$  nous avons obtenus le tableau suivant :

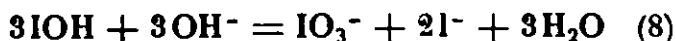
| $p_{\text{H}}$ | $E_0$   | $p_{\text{H}}$ | $E_0$   |
|----------------|---------|----------------|---------|
| 9,8            | 0,64 V. | 11,25          | 0,52 V. |
| 10,4           | 0,62 V. | 11,8           | 0,42 V. |
| 10,95          | 0,56 V. |                |         |

*Remarques.* — 1° A partir de  $p_{\text{H}}$  8 toutes les courbes ont une partie rectiligne sensiblement confondue dont le coefficient angulaire est d'environ  $-0,06$  volt par unité de  $p_{\text{H}}$ . En milieu alcalin le seul système oxydo-réducteur défini est donc le système Iode-Hypoiodite. On peut encore remarquer que cette droite se confond très sensiblement avec la courbe de l'électrode d'oxygène représentée par l'équation :

$$E = 1.23 \text{ V.} - 0,06 p_{\text{H}}$$

## 2° Stabilité des solutions d'hypoiodite (9).

Les solutions jaune pâle à odeur d'acide hypoiodeux d'un  $p_{\text{H}}$  variant de 11,3 à 11,5 abandonnées à l'air se transforment au bout d'un temps allant de 12 à 24 heures en solutions incolores et inodores. Ce phénomène s'accompagne d'une forte baisse du potentiel qui descend alors aux environs de 0,15 V. Si la solution a un  $p_{\text{H}}$  supérieur à 11,5 la transformation est beaucoup plus rapide encore. Cette décomposition de l'hypoiodite peut être figurée par la réaction suivante :



La chute de potentiel doit être attribuée à la réaction précédente. En effet par suite du remplacement de l'hypoiodite par l'iodate dans le milieu, le système perd son pouvoir oxydant. Il est donc normal dans ces conditions que son potentiel soit nettement inférieur.

3° En milieu chlorhydrique l'iode donne naissance à des complexes stables dont le plus connu est  $[\text{I}_2\text{Cl}]^-$  (6). Ceci permet d'expliquer qu'en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  (acide chlorhydrique ou chlorure de potassium) nous n'ayons jamais eu de précipité d'iode lequel se produit toujours en milieu sulfurique. C'est pour la même raison que le potentiel du système Iode-Iodure est plus faible en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique comme le montrent les résultats suivants déjà cités :

| Milieu                            | $E_0$   |
|-----------------------------------|---------|
| $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 9N..... | 0,62 V. |
| $\text{ClH}$ , 6N.....            | 0,39 V. |
| $\text{SO}_4\text{H}_2$ , N.....  | 0,69 V. |
| $\text{ClH}$ , N.....             | 0,67 V. |



L'iode monovalent  $I^+$  sous la forme de  $ICl$  donne lui aussi un complexe stable  $ICl.CIH$  ou  $[ICl_2]^-$  (6) que nous avons obtenus dans l'étude du système Chlorure d'Iode-Iode. Ce complexe se détruit vers  $p_H$  6 par hydrolyse du chlorure d'iode.

*Sensibilité de l'empois d'amidon envers l'iode en fonction du  $p_H$ .*

Nous avons cherché à mettre en évidence par cette méthode la disparition de l'iode sous forme d'hypoiodite. Pour des solutions dont les  $p_H$  s'échelonnent de celui des acides forts 9 N. à  $p_H$  12 nous mesurons le volume de solution titrée d'iode (dans l'iodure de potassium) nécessaire pour faire apparaître la coloration bleue, en opérant toujours sur le même volume de solution.

La sensibilité maximum est obtenue en milieu sulfurique normal. Elle s'exprime en normalité par  $10^{-6}$  N. Cette valeur est celle généralement admise (10).

En milieu très acide la sensibilité décroît mais beaucoup plus en milieu chlorhydrique qu'en milieu sulfurique ce qui s'explique encore par la formation de complexes de l'iode avec les ions  $Cl^-$ . Dans l'acide chlorhydrique 6 N, par exemple, il faut 10 fois plus d'iode que dans l'acide sulfurique normal; il ne reste donc que 10 0/0 environ d'iode non complexé. Dans le domaine compris entre  $p_H$  0 et  $p_H$  7 la sensibilité varie peu, puis elle commence à diminuer, lentement jusque vers  $p_H$  9 environ, très rapidement ensuite pour devenir pratiquement nulle au-dessus de  $p_H$  11.

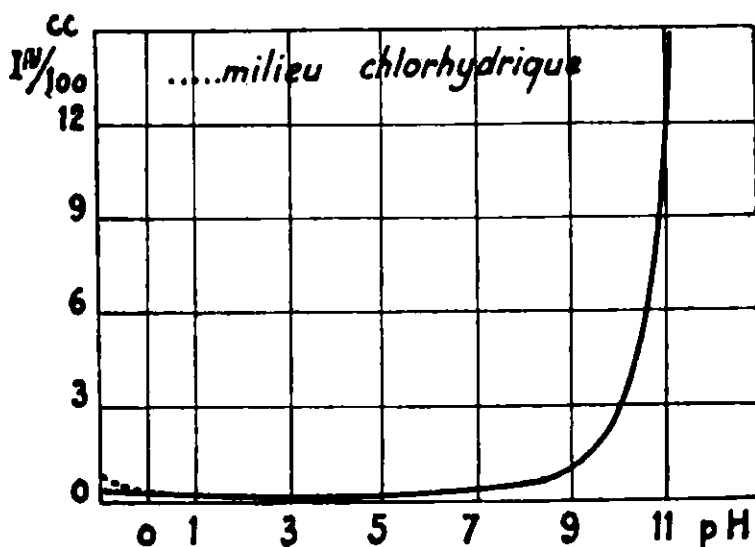


Fig. 2

Si l'on admet que la quantité réelle d'iode libre nécessaire à l'apparition de la coloration est la même quelque soit le  $p_H$ , on peut utiliser la courbe précédente pour déterminer la proportion d'iode transformée en milieu alcalin en hypoiodite. On voit qu'à  $p_H$  9 il faut 20 fois plus d'iode qu'à  $p_H$  0, à  $p_H$  10, 40 fois plus, à  $p_H$  11, 200 fois plus (ces valeurs sont données avec une précision de

l'ordre de 5 0/0 environ) ce qui revient à dire que la proportion d'iode transformé est de :

| $p_H$ | 0/0  |
|-------|------|
| 9     | 95   |
| 10    | 97,5 |
| 11    | 99,5 |

Des essais analogues ont été faits avec l' $\alpha$ -naphto-flavone en solution saturée dans l'alcool. La courbe de sensibilité est semblable à celle obtenue pour l'empois d'amidon, mais la sensibilité est en moyenne 8 à 10 fois plus grande.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) SALET G., *C. R.*, 1875, 80, 884.
- (2) JÖRGENSEN, G., *Z. anorg. Chem.*, 1889, 19, 18.
- (3) HANNAY, J. *Chem. Soc.*, 1873 [2], 11, 815.
- (4) SCHUTZENBERGER P., *C. R.*, 1887, 389.
- (5) SKRABAL A., ZAHORKA A., *Z. Electrochemie*, 1927, 33, 46.
- (6) SULLIVAN E. C., *Z. Phys. Chem.*, A et B, 1899, 28, 523.
- (7) CARRIÈRE E. et JUILLARD, *C. R.*, 1931, 193, 1426.
- (8) SKRABAL A., *Z. Electrochemie*, 1911, 17, 665.
- (9) ORTON K. J. P. et BLACKMANN W. L., *J. Chem. Soc.*, 1900, 77. 831.
- (10) JUST G., *Z. phys. Chem.*, A et B, 1908, 63, 577.

Laboratoire de Chimie Analytique  
Ecole de Physique et Chimie Industrielles.

#### N° 39. — Recherche de l'aluminium en présence de glucinium ; par Maurice BOURSTYN.

(18.2.1941.)

Le sel de sodium du 2-oxy-4-sulfo-naphtalène-diazo-2'-oxy-naphtalène et le Bleu au chrome N peuvent être utilisés pour caractériser  $Al^{+++}$  en présence de  $Gl^{++}$  avec une grande sensibilité.

L'aluminon (sel d'ammonium de l'acide aurine tricarboxylique), la sulfoalizarine, le Morin (tétrahydroxy-flavanol) sont les réactifs habituels de l'ion  $Al^{+++}$  mais ils donnent la même réaction avec l'ion  $Gl^{++}$ . Dans leurs recherches pour caractériser  $Al^{+++}$  en présence de  $Gl^{++}$  White et Love (1) ont signalé un colorant, le Bleu noir Pontachrome R, qui donne avec  $Al^{+++}$  une fluorescence en lumière ultra-violette. Cette réaction est très sensible. Ce colorant étant fabriqué aux Etats-Unis nous en avons étudiés deux autres préparés en France :

a) le sel de sodium du 2-oxy-4-sulfo-naphtalène-diazo-2'-oxy-naphtalène;

b) le Bleu au chrome N.

*Source d'ultra-violet.* — C'est une lampe à vapeur de mercure munie d'un litre de Hood (Corning « Red Ultra » n° 589).

(1) WHITE et LOVE, *Ind. Eng. Chem. Anal. Edid.*, 1937, 9, 439.

**Milieu.** — Le milieu choisi est celui correspondant à la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , c'est-à-dire  $p_H = 4,5$ . Pour cela nous utilisons un tampon acétique (2-*m*-acétate de soude, 2-*m*-acide acétique). En milieu très acide ou en milieu neutre ou alcalin la fluorescence n'apparaît pas.

**Concentration du colorant.** — Pour avoir le maximum de sensibilité il faut ajouter 0,5 à 1  $\text{cm}^3$  de solution du colorant à 1 0/0 dans l'alcool à 10  $\text{cm}^3$  de solution tampon. S'il y a un gros excès de colorant la fluorescence rouge-orangée passe au rouge-violacé et devient beaucoup moins visible.

**Résultats.** — Ils sont figurés dans le tableau suivant :

|                             | 2-oxy-4-sulfo-naphtalène diazo<br>2'-oxy-naphtalène | Bleu au chrome N    |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|
| Sensibilité maximum.....    | $2 \cdot 10^{-4}$ N                                 | $5 \cdot 10^{-4}$ N |
| Zo: e de pH utilisable..... | 2,5 à 5,5                                           | 1,5 à 6             |
| pH le plus favorable.....   | 4 à 5                                               | 4 à 5               |

Le glucinium même à forte concentration ne donne pas de fluorescence et ne gêne pas celle donnée par  $\text{Al}^{+++}$ .

**Ions gênants.** — Ce sont principalement les fluorures qui complexent les ions  $\text{Al}^{+++}$ . White et Love indiquent qu'on peut précipiter  $\text{F}_2\text{Ca}$  et filtrer. On peut aussi utiliser l'acide borique, mais de toutes façons l'élimination n'est pas complète et la sensibilité est très diminuée. Les citrates et les phosphates ne gênent que s'ils sont à forte concentration. En général on recherche  $\text{Al}^{+++}$  dans le groupe du sulfure d'ammonium. On doit alors éliminer les ions colorés ( $\text{Co}^{++}$   $\text{Ni}^{++}$   $\text{Fe}^{+++}$ ...) en faisant bouillir avec de la soude 4N et en filtrant. Le zinc, les alcalino-terreux et les alcalins ne gênent pas.

**Mode opératoire.** — On prend deux tubes à essais dans lesquels on place 10  $\text{cm}^3$  de solution tampon à  $p_H$  4,5 et 1  $\text{cm}^3$  de solution de colorant. Dans l'un des tubes on ajoute quelques gouttes de la solution à étudier. On attend quelques minutes et on compare les 2 tubes dans le faisceau de rayons ultra-violets. Une fluorescence rouge orangée permet de conclure à la présence d'aluminium.

**Remarque.** — La destruction de la fluorescence par les fluorures peut être utilisée pour les caractériser avec une sensibilité peu différente de celle du réactif Zirconium-sulfoalizarine.

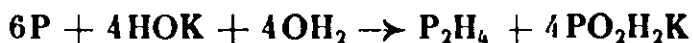
(Laboratoire de Chimie Analytique  
Ecole de Physique et Chimie Industrielles.)

**N° 40. — Action du phosphore blanc sur une solution glycérolée de potasse. — Obtention du phosphore solide  $\text{P}_5\text{H}_2$ ; par E. MONTIGNIE.**

(31.1.1941.)

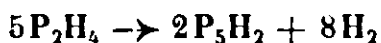
Du phosphore blanc est introduit dans la glycérine préalablement portée à 60°. On agite pour bien répartir le phosphore dans le milieu, on laisse refroidir à la température du laboratoire, on

ajoute une solution aqueuse très concentrée de potasse, agite et laisse au repos à l'obscurité. Au bout de 5 ou 6 jours on constate une lente décomposition du phosphore, de petites bulles gazeuses se forment au sein du liquide et viennent crever à la surface en se décomposant avec une légère explosion, il se produit du phosphure d'hydrogène liquide spontanément inflammable, des phosphite et hypophosphite de potassium :



Quand le dégagement des bulles inflammables a cessé, ce qui demande plusieurs jours, il s'est produit un dépôt jaune au fond du tube; on étend d'eau, neutralise par un acide et recueille sur filtre. On lave au sulfure de carbone pour enlever le phosphore qui n'aurait pas réagi, puis à l'alcool et à l'éther. On sèche sous l'acide sulfurique à l'obscurité.

Le composé ainsi obtenu répond à la formule  $P_5H_2$ , il résulterait de la condensation du phosphure liquide dans le milieu particulièrement visqueux constitué par la glycérine.



Altérable à l'air humide et à la lumière, il réduit très facilement les sels de cuivre et d'argent.

Cette réaction était intéressante à signaler pour l'obtention relativement aisée du phosphure  $P_5H_2$ .

(Laboratoire de l'auteur,  
112, rue de Dunkerque Tourcoing)

#### N° 41. — Etude des iodures d'arsenic et d'antimoine. par E. MONTIGNIE.

(24.2.41)

1. Les courbes de fusion du système (iode-arsenic) ne signalent pas les iodures  $As_2I_2$  et  $AsI_5$ . Le tétraiodure diarsénique  $As_2I_4$  existe, mais on ne peut l'obtenir à l'état pur qu'entre certaines limites de température. Le triiodure  $AsI_3$  est un composé bien défini.

Le système (iode, triiodure d'arsenic) confirme la non existence du pentaïodure. La courbe des points de fusion indique seulement la formation d'un entectique fondant à 73°.

2. Le diagramme de fusion du système (iode-antimoine) ne signale qu'un composé défini, le triiodure  $SbI_3$ , le pentaïodure signalé par divers auteurs n'est qu'une solution d'iode dans le triiodure d'antimoine.

##### 1. Les iodures d'arsenic.

Divers auteurs ont étudié les iodures d'arsenic et ont signalé les composés suivants:  $As_2I_2$ ,  $As_2I_4$ ,  $AsI_3$ ,  $AsI_5$ .

1.  $\text{As}_2\text{I}_2$  aurait été obtenu suivant Göpel (1) par action d'un excès d'hydrogène-arsénié sur une solution alcoolique d'iode.

Nous avons refait cette réaction et nous n'avons pu constater la formation de cet iodure, il ne se forme que du triiodure et de l'acide iodhydrique suivant l'équation :



D'autre part, si on essaye de faire la synthèse de  $\text{As}_2\text{I}_2$  en chauffant du triiodure avec de l'arsenic, on n'obtient pas  $\text{As}_2\text{I}_2$ . Ce corps ne semble donc pas exister.

2.  $\text{As}_2\text{I}_4$  est un composé mieux défini que nous avons obtenu à l'état pur suivant la méthode de Karantassis (2) mais non par celle de Bamberger et Philipp (3). C'est que la réaction :



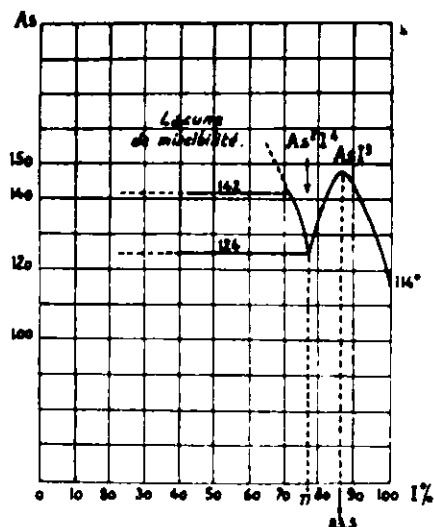
ne débute que vers  $300^\circ$ , est maximum entre  $370$  et  $380^\circ$ ; au-dessus de cette température, le tétraiodure se décompose.

3.  $\text{AsI}_3$  est un composé nettement défini, P. F. :  $146^\circ$ , sur lequel il est inutile d'insister.

4.  $\text{AsI}_5$  est décrit par Sloan (4) qui déclare l'avoir préparé par action de l'iode sur l'arsenic à  $150^\circ$ . Quercigh (5), dans son étude thermique du système (iode-triiodure) ne voit qu'une solution d'iode dans le triiodure et non un composé défini.

Cependant Beckmann (6) par l'étude cryoscopique admet le composé  $\text{AsI}_5$ , c'est dire que l'existence du pentaïodure est bien problématique.

Nous avons repris l'étude du système (iode-triiodure) en chauffant à  $140^\circ$  pendant 3 h. en tube scellé ; on obtient la courbe 1 qui



Courbe 2. Diagramme thermique du système iode-arsenic.

(1) GÖPEL, *Arch. der Pharm.*, 1849, 60, 141.

(2) KARANTASSIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, 4, 37, 853.

(3) BAMBERGER et PHILIPP, *Ber.*, 1881, 14, 2644.

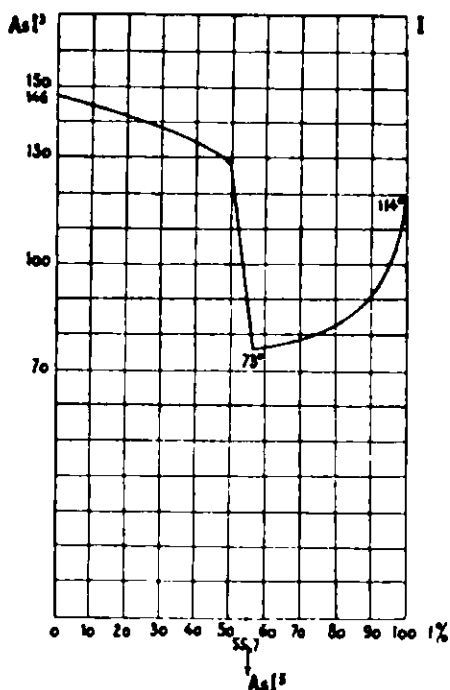
(4) SLOAN, *Chem. News.* 1882, 46, 194.

(5) QUERCIGH, *All. Acc. Lincei*, 1912, 21, 786.

(6) BECKMANN, *Z. anorg. Chem.*, 1912, 77, 200.

présente un minimum correspondant à 55,70/0 d'iode; on a affaire un eutectique formé de cristaux de  $AsI_3$  et d'iode fusible à  $73^\circ$ . Quand on ouvre le tube, on obtient l'entectique et en même temps un sublimé d'iode pur dans la partie supérieure. L'entectique laissé à l'air libre perd rapidement de l'iode, dès la température ordinaire; en chauffant légèrement on obtient aisément le triiodure pur. Les solvants anhydres enlèvent aussi l'iode et donnent  $AsI_3$ . Nous n'avons par conséquent qu'une solution d'iode dans  $AsI_3$  et non un composé défini.

L'étude thermique du système (iode-arsenic) a d'abord été effectuée à  $250^\circ$ . Nous avons maintenu pendant 3 h. les tubes à cette température. L'examen du diagramme obtenu montre l'existence de  $AsI_3$  comme composé défini caractérisé par un maximum du liquidus. Nous obtenons les mêmes résultats en portant le système à  $360^\circ$  pendant 3 h. (Courbe 2). Pour la teneur de 770/0 d'iode



Courbe 1. - Diagramme ( $AsI_3$ -I)

correspondant à  $As_2I_4$  nous avons un minimum  $124^\circ$  et pour celles comprises entre 40 et 70 0/0 d'iode un maximum de fusion à  $141^\circ$ . Dans cet intervalle, on observe une lacune de miscibilité. Pour la teneur en iode de 89,4 0/0 correspondant à  $AsI_3$  on n'observe rien de particulier sur le diagramme. Par conséquent, le diagramme thermique ne met en évidence que les deux iodures  $As_2I_4$  et  $AsI_3$ .

## 2. Les iodures d'antimoine.

Nous avons repris l'étude thermique du système (iode-antimoine) pour essayer de mettre en évidence le pentaiodure  $SbI_5$  obtenu so-disant par Pendleton (7), par fusion de l'antimoine avec un excès

(7) PENDLETON, *Chem. News*, 1883, 48, 97. *Journ. Ph. Chim.*, 1884, 5, 414.

d'iode, composé mis en doute par Mac Ivor (8), Jager et Doornbosch (9), Bernardis (10).

On opérant à 270° pendant 3 h. nous obtenons un diagramme analogue à celui de Bernardis où le pentaïodure ne figure pas.

Pour la composition I 0/0 = 88,2, nous obtenons un minimum de fusion 80° correspondant non pas à un composé défini mais à une solution d'iode dans le triiodure. Contrairement à l'assertion de Pendleton, en chauffant ce corps à 130° pour éliminer l'iode on obtient non pas le pentaïodure mais le triiodure rouge cristallisé; d'ailleurs dès la température de 10° le composé perd de l'iode et tend vers la composition  $SbI_4$ . Les solvants organiques tels que l'éther, le benzène anhydres enlèvent l'iode et laissent  $SbI_3$  pur. Le composé  $SbI_3$  n'existe donc pas.

Le diagramme de fusion ne mentionne que le triiodure comme composé défini du système (iode-antimoine).

(Laboratoire de l'auteur,  
12, Rue de Dunkerque, Tourcoing.)

#### N° 42. — Présence de stérols dans les dattes; par E. MONTIGNIE.

(17.3.1941.)

Les graines de dattes contiennent des stérols, alors que la pulpe n'en contient pas.

Nous avons traité 50 g. de graines de dattes pulvérisées suivant la méthode indiquée par N. Cosmovici et J. Atanasiu (1), c'est-à-dire par une macération de 5 jours dans un demi litre d'alcool à 95° B° suivie d'une seconde macération de 5 jours dans un nouveau demi litre d'alcool. On distille et on reprend par l'éther. Le résidu éthéré est saponifié par la potasse alcoolique, on évapore au bain-marie à 10 cm<sup>3</sup>; on reprend par l'éther de pétrole, on évapore après avoir lavé plusieurs fois à l'eau et on dissout le résidu dans le chloroforme.

1. La solution chloroformique donne en présence d'anhydride acétique et d'acide sulfurique une coloration verte. — Réaction de Libermann positive.

2. La solution chloroformique traitée par l'acide sulfurique ne donne pas la réaction de Hager-Salkowski.

3. Traitée par l'acide sulfurique en présence d'une trace d'iode on n'obtient pas de coloration rouge groseille.

(8) MAC IVOR, *Bull. Soc. Chim.*, 1874, 122, 266 et *Chem. News*, 1876, 32, 232.

(9) JAGER et DOORNBOSCH, *Z. anorg. Chem.*, 1912, 75, 261.

(10) BERNARDIS, *Atti. Acc. Lincei*, 1912, 5, 2, 1, 1, 786.

1. N. Cosmovici et J. Atanasiu, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1936, 18, 1425 et 1937, 19, 1583.

4. Traitée par l'acide sulfurique et évaporée au bain-marie elle donne des taches violettes. Réaction de Tanret positive. — Présence de stérols de la famille de l'ergostérol.

5. Traitée par l'acide azotique et évaporée au bain-marie elle ne donne rien après action de l'ammoniaque. — Réaction de Schültze négative.

6. Traitée par l'anhydride acétique en présence d'un excès de chlorure de zinc on obtient une coloration rose très nette, virant au jaune et finalement au vert intense. — Réaction de Meesemacker positive. — Présence de stérols de la famille de l'ergostérol.

Notre recherche purement qualitative montre que les graines de dattes contiennent des stérols en assez forte proportion. Par contre la pulpe traitée dans les mêmes conditions ne donne que des réactions négatives.

(Laboratoire de l'auteur,  
112, rue de Dunkerque, Tourcoing.)

#### N° 43. — Sur le mécanisme des échanges d'ions. II. par G. AUSTERWEIL.

(10.1.1941.)

On peut démontrer que le phénomène d'échange d'ions entre échangeurs solides et solutions ionisées a lieu *en deux phases successives*. La première, plus rapide, est celle de l'*adsorption des molécules dissoutes* à la surface de l'échangeur ; la deuxième est celle d'une *réaction chimique* qui a lieu sous une certaine pression dans la couche d'adsorption ; elle est plus lente. Elle est suivie par la diffusion des produits de réaction, d'une part dans le liquide, d'autre part dans la masse solide de l'échangeur. On dose les produits diffusés ainsi et on détermine certains changements physiques du liquide, ce qui permet de constater que la deuxième phase est celle que l'on peut représenter comme étant une extraction d'ions dissous dans un solvant liquide à l'aide d'un autre solvant non miscible, qui est solide.

Dans un travail publié antérieurement (1), il a été montré que la conception sur le mécanisme de l'échange des ions, basée sur l'explication de ce phénomène comme un phénomène d'adsorption, formulée par une équation dérivée de l'équation d'adsorption de Freundlich, et bien étayée expérimentalement, n'est pas en contradiction avec l'explication (et de l'équation qui en dérive) du phénomène d'échange d'ions comme un phénomène d'extraction d'un ion dissous dans une solution aqueuse par un échangeur d'ions solide, puisque les 2 équations sont transformables l'une dans l'autre et que leur constante d'équilibre est identique.

Ce sont les phénomènes chimiques que l'on constate lors de l'échange d'ions entre un échangeur solide et une solution qui ont amené l'auteur à démontrer que le mécanisme de l'échange d'ions s'explique comme une extraction régie par la loi d'extrac-



tion de Berthelot, l'échangeur d'ions solide étant, vis-à-vis des ions dissous dans le solvant liquide, le solvant non miscible.

Ces constatations d'ordre chimique sont :

- 1° Le mécanisme suit la loi des masses ;
- 2° il dépend des solubilités des solides présents et se formant, selon la règle des phases ;
- 3° il est indépendant, dans de larges limites, de la concentration, comme tout mécanisme d'extraction ;
- 4° pour beaucoup de cas, il dépend du  $p_H$  de la solution.

Tout ceci exclut la possibilité d'envisager le phénomène comme un simple phénomène d'adsorption.

Il y a donc deux faits dans le mécanisme de l'échange d'ions, qui semblent se contredire :

1° Le fait que l'on peut démontrer que la réaction d'échange d'ions suit, au point de vue physico-chimique, les mêmes lois que l'adsorption ;

2° le fait que l'on peut prouver que l'échange d'ions est une réaction chimique, bien définie, régie par les lois générales qui régissent les réactions chimiques.

En ne tenant compte que d'un seul aspect de ces faits, un certain nombre de chercheurs ont envisagé le mécanisme de l'échange d'ions comme une simple adsorption, négligeant ainsi les phénomènes chimiques accompagnant la réaction ; d'autres l'ont envisagé comme une simple réaction chimique, négligeant les données indiquant que le mécanisme était aussi régi par les lois de l'adsorption, ce qui pourtant ne peut être ignoré.

Le but de la présente note est de démontrer que l'on peut parfaitement concilier les deux points de vue. On peut le faire en expliquant le mécanisme du phénomène de la façon suivante :

Il y a d'abord adsorption des ions en solutions sur les surfaces de l'échangeur solide ; ensuite, les ions fixés réagissent chimiquement, et ce avec une certaine vitesse, différente de la vitesse d'adsorption.

Lorsqu'une molécule dissoute dans un solvant liquide est adsorbée par un solide, il se forme, comme l'a démontré Lagergren (2), à la surface de la matière adsorbante une couche de liquide, dans laquelle il y a, grâce aux forces de cohésion, un état de forte compression. Cette forte compression, — la tension interfaciale —, déclenche la réaction entre les molécules qui se trouvent dans la couche, et celles pouvant réagir, de la surface solide. C'est à ce moment que se déclenche l'échange d'ions, c'est-à-dire la réaction chimique, qui à une vitesse toute différente, et bien moindre, de celle de la formation de la couche d'adsorption, qui est instantanée et presque incommensurable, tandis que la réaction d'échange, la réaction chimique, tend vers un état d'équilibre avec une vitesse bien inférieure parfaitement mesurable. Il y a donc superposition de deux phénomènes :

1° L'adsorption d'ions en solution à l'aide de la couche à tension interfaciale élevée, et

2° ensuite seulement la réaction plus lente de l'échange d'ions.

Puisque la vitesse totale résultant d'une réaction composée de

plusieurs réactions superposées est celle de la réaction la plus lente, on n'a mesuré jusqu'ici que la réaction chimique lorsque l'on étudiait la cinétique de l'échange d'ions.

*Rôle de la tension interfaciale.* — Ce rôle est considérable. Il peut par exemple arriver, lorsque la molécule de l'échangeur solide n'est pas suffisamment hétéropolaire (cas de beaucoup de radicaux-[OH] dans la molécule) que le liquide adsorbé pénètre dans le solide, ce qui détermine son gonflement. C'est ordinairement le cas des résines synthétiques de condensation servant d'échangeurs d'ions; ils se gonflent, ce qui est un inconvénient assez grave, puisqu'il diminue le volume interstitiel d'un lit d'échangeurs, arrivant à le rendre presque imperméable aux liquides qui doivent le traverser; la solubilité de ces résines-gels est également augmentée.

La tension interfaciale augmente ou diminue, soit :

1° selon la constitution chimique des échangeurs d'ions solides, soit :

2° selon la constitution physique.

En ce qui concerne l'*influence de la constitution chimique* on peut remarquer que les corps qui ont une forte tension interfaciale vis-à-vis de l'eau et des solutions aqueuses, jusqu'au point d'avoir tendance à y gonfler, c'est-à-dire passer à l'état de gel, fixent facilement les couches de solutions et sont de ce fait de bons échangeurs, s'ils présentent par ailleurs les caractéristiques nécessaires à cet effet, à savoir : s'ils sont insolubles tels quels ou à l'état de sels, et s'ils sont nettement acides s'ils sont des échangeurs de cations, et nettement basiques s'ils sont des échangeurs d'anions. C'est le cas des résines aromatiques formaldéhydiques synthétiques. Mais leurs avantages sont plus que contrecarrés par l'effet trop prononcé du gonflement et de ses suites.

Si un produit présente toutes ces caractéristiques chimiques, mais s'il est trop hétéropolaire, il pourra avoir une tension interfaciale insuffisante et même négative; il ne sera pas utilisable comme échangeur d'ions. C'est le cas par exemple des acides gras paraffiniques ou oléfiniques à grande chaîne carbonée, ramifiée ou non, qui ont une tension interfaciale négative : ils ne se mouillent pas; ils ne peuvent être employés comme échangeurs d'ions. Mais la diminution de leur hétéropolarité, par exemple, par l'introduction de groupements-[COOH] (par la réaction de Diels-Alder entre autres) ou de radicaux-[OH] peut augmenter la tension interfaciale, et, si cela n'amène pas une augmentation de la solubilité, les corps ainsi obtenus, pourront parfaitement servir d'échangeurs d'ions, pourvu qu'ils « se mouillent », et que leur caractère chimique s'y prête, c'est-à-dire que leur acidité soit assez forte.

En ce qui concerne la *constitution physique*, elle peut également jouer un rôle important; elle peut influencer directement sur la tension interfaciale, en ce sens, que plus la masse de l'échangeur est poreuse, plus il y aura de surface par rapport à la masse, de sorte que même si le produit à l'état non poreux a une tension interfaciale insuffisante, la surface totale de la couche d'adsorption

sera importante par rapport au poids du solide, et le volume total de la couche d'adsorption deviendra assez grand pour donner lieu à une réaction d'échange importante. En outre, la pression à l'intérieur d'une couche de ce genre sera, grâce au diamètre des pores, assez forte pour faciliter l'échange d'ions. Ainsi, le noir d'aniline solide, (3) qui est une base assez faible, peut jouer le rôle d'échangeur d'anions, fixer des acides libres et ensuite les échanger contre des ions-[OH] d'une solution alcaline, beaucoup plus grâce à sa porosité que grâce à sa basicité.

Le même phénomène de l'influence de la constitution physique joue un rôle important pour donner aux *zéolites* le caractère d'échangeurs d'ions. Leur structure macrocristalline lamellaire permet la formation de couches interstitielles remplies d'eau, soit de cristallisation, soit d'adsorption, ce qui ne peut que faciliter la fixation de nouvelles couches d'adsorption grâce aux groupes-[OH] présents. Les zéolites synthétiques sont, d'autre part, des gels macroporeux, qui contiennent également des pores interstitiels entrecroisés dans le gel qui facilitent de même la formation de couches d'adsorption. Toutefois, le rôle des zéolites dans le domaine de l'échange d'ions est très limité; comme il a déjà été indiqué par ailleurs, (4) leurs possibilités d'échanges d'ions n'englobent pas celle d'échanger des ions H; en effet, ce sont des sels d'acides très faibles, chimiquement fort instables; dès qu'ils sont en contact avec une solution d'un acide tant soit peu fort, ils échangeront bien une partie de leurs cations avec le cation H de la solution, mais cette solution en même temps dissoudra partiellement de l'alumine faisant partie du radical anionique de la zéolite, (qui est un complexe silico-aluminique), de sorte que l'échange sera suivi de près de la désagrégation chimique de l'échangeur. Pourtant, grâce à leur constitution physique appropriée, et malgré leur trop faible acidité, les zéolites étaient restés longtemps les seuls échangeurs d'ions effectivement employés dans la pratique, limités à l'échange d'ions de forte basicité. La majeure partie des études des phénomènes relatifs à l'échange d'ions a été effectuée jusqu'ici avec des zéolites. Le peu de possibilités dues aux réactions peu nombreuses et limitées de ces corps explique le développement limité et les connaissances incomplètes que nous avons de ce phénomène intéressant.

Même avec des zéolites, on peut fort bien *suivre de visu* le mécanisme d'échange en employant des solutions ayant des cations réactants colorés. En se servant de zéolites synthétiques sodées, lavées jusqu'à neutralité, on les trempe à l'état de grains calibrés dans une solution tamponnée d'un sel de cuivre; en sortant un lot de grains après un certain temps, on les verra entourés d'un halo bleu assez foncé, la couche d'adsorption, et on pourra observer la formation de silicoaluminate bleu de cuivre sur le bord des grains; en sortant après un laps de temps plus long un autre lot de grains de zéolite de la solution, on observera que la zone de silicoaluminate de cuivre dans la masse est plus grande; mais dans les deux cas, le centre des grains est resté blanc. Ce n'est qu'au bout d'une durée fort prolongée que l'on observera la disparition de la zone

blanche et la transformation totale de la zéolite en zéolite cuivrée, à condition que la solution ait contenu un excès suffisant d'ions de cuivre. Dans la section agricole du Palais de la Découverte, MM. Javillier et Lavollay ont montré à l'aide du changement de couleur d'une zéolite zincique que vient imbiber une solution d'acétate de nickel et par la régénération de la zéolite devenue verte, à l'aide d'une solution d'un sel de zinc, le mécanisme de l'échange de bases tel qu'il a lieu dans le sol. Le contrôle photo-chimique d'un échange d'ions Cu avec les ions Na d'une zéolite sodée a permis à l'auteur, il y a quelque temps déjà, de vérifier le mécanisme de l'échange d'ions d'une façon quantitative (5). On peut d'ailleurs remplacer le cuivre par une matière colorante basique : on pourra aussi observer un phénomène analogue.

Il en est de même avec les échangeurs d'anions ; on peut *suivre de visu* l'échange d'anions en se servant d'échangeurs d'anions incolores, par exemple le produit de condensation entre la mélamine (ou ses dérivés) et l'aldéhyde formique (6) (les échangeurs d'anions à base d'amines et d'aldéhyde formique sont trop colorées pour cette expérience). Ces bases insolubles, assez fortes, en contact avec des solutions de matières colorantes acides, donneront également d'abord un halo foncé, puis des grains colorés d'abord tout près de la surface des grains ; et, après un temps de contact assez prolongé entre la solution et ces grains d'échangeurs d'anions, la zone du grain d'échangeur ayant pris la teinte du colorant sera plus importante, exactement comme c'était le cas pour l'échangeur de cation zéolitique pour les solutions d'ions Cu.

#### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

On peut parfaitement démontrer expérimentalement, et surtout par la représentation graphique des expériences, que l'échange d'ions se fait en deux phases ; d'abord l'adsorption, et ensuite la réaction chimique ; ceci en représentant les deux phénomènes en fonction du temps.

A cet effet, on détermine la composition, la température et la conductivité électrique de solutions de sels bien dissociés étant restés en contact pendant des temps variables avec des échangeurs d'ions. Les échangeurs d'anions étant moins sensibles à l'effet du  $p_H$ , et de la température, on a employé dans les essais décrits un échangeur d'anions de la catégorie indiquée plus haut ; ces corps sont des bases fortes, ils sont mécaniquement et chimiquement résistants, ne gonflent que très peu, et sont incolores.

On sature soigneusement cet échangeur par l'anion Cl par exemple, après l'avoir granulé jusqu'à la dimension de grains d'environ 1 mm) (tamis 20/40) ; on le lave à l'eau, puis à l'alcool à 70° pour éviter l'hydrolyse et on en garnit des tubes de verre épais de 600 mm. de long et de 18 mm. de  $\varnothing$ . Ces tubes sont munis à leur extrémité inférieure d'un bouchon de caoutchouc à un trou, à l'extrémité supérieure d'un bouchon à 2 trous, dont l'un reçoit un thermomètre ; les deux trous des deux bouchons reçoivent des tubes de verre en U, dont la branche entrant dans le

bouchon est bourrée légèrement de coton de verre pour empêcher le passage des grains d'échangeur. La tubulure du bouchon supérieur est munie d'un bout de tube de verre effilé, la tubulure du bouchon inférieur d'un tuyau de caoutchouc de quelques décimètres, sur lequel on a adapté une pince à vis, servant à régler l'arrivée du liquide à traiter. Après avoir garni les tubes ainsi préparés de grains de l'échangeur séchés à l'air, on sèche le tout à l'étuve de 103-104° jusqu'à poids constant, puis on ferme les tubes par un bout de baguette de verre à la sortie supérieure et par la pince du tuyau de caoutchouc.

Pour les essais, on monte un de ces tubes verticalement sur un support, et on met en contact l'extrémité libre du tuyau de caoutchouc avec un réservoir contenant le liquide à essayer; un entonnoir à décantation d'un litre peut parfaitement remplir ce rôle. Le liquide passera de bas en haut du tube et la pince permet de régler la vitesse de traversée du liquide passant par le tube garni de l'échangeur. Dans tous les essais, on a employé une solution de sulfate de chaux saturée dans l'eau, contenant 2,101 gr. de  $\text{SO}_4\text{Ca}$  au litre.

On détermine par ailleurs l'espace interstitiel du tube. A cet effet, on met dans une éprouvette graduée de 100 cmc, environ 30 cmc d'eau et environ 20 à 25 gr. de l'échangeur tel qu'il garnit les tubes d'expérience, puis on ajoute encore 50 cmc d'eau, de façon que toute la masse soit baignée uniformément et qu'il y ait une zone de liquide dépassant le niveau des grains de l'échangeur. On tasse la masse en frappant doucement avec une tige de bois les parois de l'éprouvette, et au bout de quelques minutes on lit le volume du liquide se trouvant au-dessus du niveau des grains. La différence entre ce volume et les 80 cmc d'eau ajoutés donne le volume interstitiel approximatif; il est, pour des grains de 20/40. de 48 à 56 0/0 du volume que semblent occuper les grains de l'échangeur.

On garnit l'entonnoir à décantation d'une quantité aliquote de solution de  $\text{SO}_4\text{Ca}$ . On met en contact avec l'un des tubes contenant l'échangeur; au préalable, on a réglé l'ouverture de la pince de telle sorte que le liquide traverse le tube en 20'' environ; on fait passer le liquide à travers le tube contenant l'échangeur, et on recueille la quantité de liquide correspondant au volume interstitiel libre du tube; dans le cas du tube de 600 mm et de 18 mm de diamètre intérieur, c'est, pour les grains de 20/40, environ 75 cmc.

Ces 75 cmc sont restés en contact avec l'échangeur pendant le temps mesuré. On y dose la Ca, le  $\text{SO}_4$ , le Cl, la résistance électrique, et on note la température du thermomètre. Pour un deuxième essai, on choisit un temps de contact plus long, par exemple 30''; on a réglé la pince de telle façon que le tube soit traversé par le même liquide pendant ces 30'' environ, on le recueille et on détermine les mêmes données dans ces nouveaux 75 cmc. Il est évident que l'on doit prendre un nouveau tube pour chaque essai, et pour chaque essai on fera varier le temps de passage.

On obtiendra ainsi la variation de la composition, de la température et de la résistance électrique (conductivité) du liquide en fonction de la durée de contact.

Le tableau suivant, qui a servi à l'établissement des courbes de la fig. 1 rend compte des résultats obtenus.

| Temps de cont. | Tempér. | Teneur en Ca |            | Teneur en $\text{SO}_4$ |            | Teneur en Cl |            | Résistance en $\Omega$ |
|----------------|---------|--------------|------------|-------------------------|------------|--------------|------------|------------------------|
|                |         | en gr/L      | équiv. gr. | en gr/L                 | équiv. gr. | en gr/L      | équiv. gr. |                        |
| Début          | 18°C    | 0,620        | 0,031      | 1,489                   | 0,031      | 0            | 0          | 638                    |
| 18"            | 22°,1   | 0,568        | 0,0284     | 1,362                   | 0,0283     | 0            | 0          | 726                    |
| 27"            | 23°,4   | 0,559        | 0,0279     | 1,341                   | 0,0280     | Traces       |            | 747                    |
| 39"            | 21°,6   | 0,594        | 0,0297     | 1,435                   | 0,0293     | 0,0065       | 0,00018    | 712                    |
| 48"            | 19°,7   | 0,609        | 0,0304     | 1,417                   | 0,0289     | 0,0511       | 0,00140    | 699                    |
| 1'             | 19°,1   | 0,612        | 0,0306     | 1,357                   | 0,0277     | 0,1311       | 0,0026     | 508                    |

Ces chiffres n'ont aucune prétention à une précision absolue. Ils sont toutefois assez significatifs pour montrer, à l'aide de la fig. 1, qu'il y a effectivement deux phases dans la réaction étudiée.

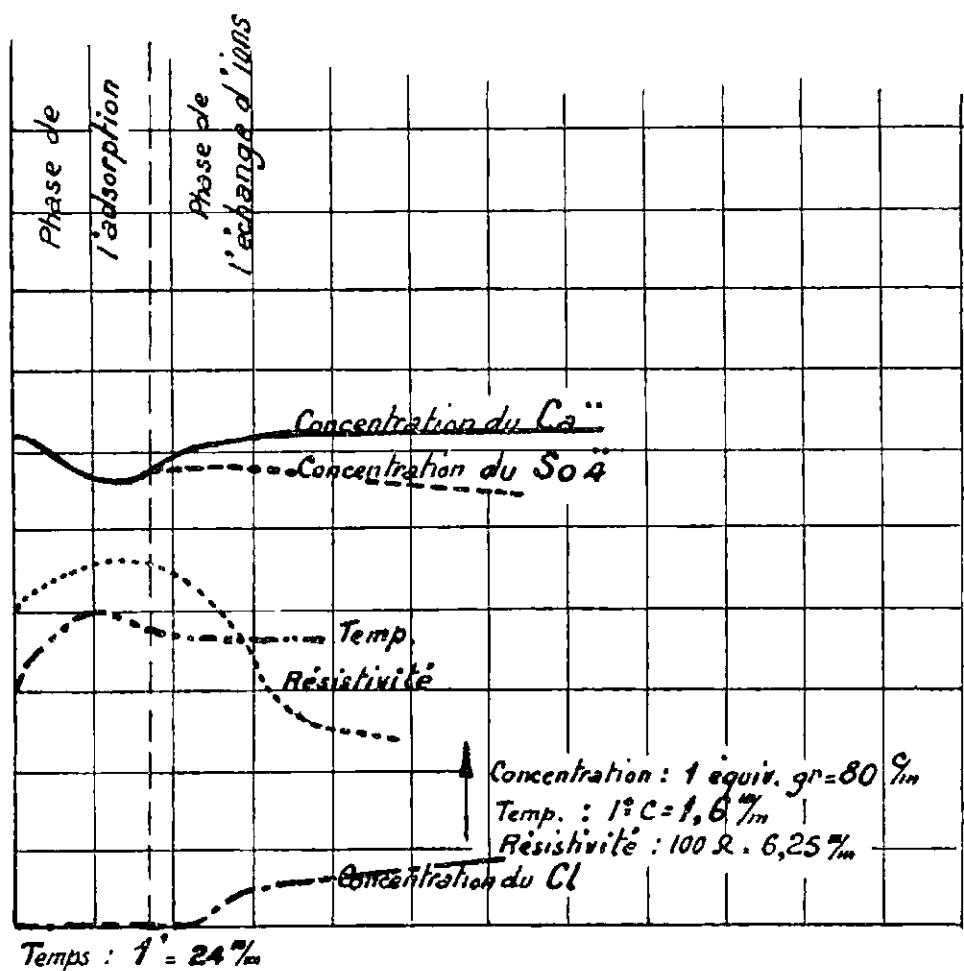


**Fig 1**  
Représentation graphique de la phase d'adsorption  
précédant la phase d'échange d'ions

Dans la première phase, il y a adsorption du liquide et de la molécule qui s'y trouve dissoute; la teneur du liquide en  $\text{SO}_4\text{Ca}$

diminue, sa conductivité également ; la température monte, comme c'est le cas lors de l'adsorption ; cette phase dure environ 50'' : à partir de ce moment, la teneur du liquide en  $[Ca]$  monte mais la teneur en  $[SO_4]$  continue à baisser ; pour chaque quantité de  $SO_4$  en moins, il y a la quantité équivalente en  $[Cl]$  qui entre en solution, et ce sous forme de  $Cl_2Ca$  ; donc, il y a échange d'anions ; conformément à la conductivité plus grande du  $Cl_2Ca$ , la résistance, pour une quantité équivalente, est plus petite que pour le  $SO_4Ca$ . Mais tout ceci ne commence qu'après une période que l'on pourrait désigner comme période « d'incubation », qui n'est autre que la période pendant laquelle l'ion  $SO_4Ca$  est adsorbé avant de réagir ; il semble bien que ce soit la pression dans la zone d'adsorption du liquide qui déclenche la réaction de l'échange d'ions.

Ces phénomènes d'adsorption de molécules entières sur des surfaces ne sont pas inconnues. On a déjà maintes fois observé que l'eau de mer, filtrée à travers du sable fin lavé et séché, perdait au début plusieurs 0/0 de sa teneur en chlorures. Toute la chromatographie est basée sur des faits analogues.

On peut aussi démontrer que les échangeurs d'ions adsorbent des molécules en solution, même si elles ne sont pas ionisées ; mais alors ils ne font pas d'échanges. Ainsi, une solution M/100 d'iode dans du IK, filtrée à travers l'échangeur d'ions employé dans les essais, y est décolorée ; après séchage, l'échangeur lâche du iode s'il est lavé au sulfure de carbone.

On ne peut s'abstenir de faire des rapprochements entre ce phénomène d'échange d'ions qui semble s'effectuer en deux phases, et la teinture, pour laquelle on a également longtemps discuté sur la question, si c'était un phénomène d'adsorption ou une réaction chimique. Là, encore, on pourrait envisager le phénomène sous le même angle que celui de l'échange d'ions : adsorption d'abord, puis réaction chimique entre fibre et colorant, réaction qui serait une sorte de neutralisation pour les fibres animales (à réaction basique) et les matières colorantes acides, tandis que pour les fibres végétales, la réaction chimique suivant l'adsorption serait celle des molécules du colorant et les radicaux réactifs de la fibre. D'ailleurs, les échangeurs d'anions se teignent bien à l'aide de colorants fortement acides.

*Conclusion.* — Il semblerait qu'il y ait lieu d'admettre que le mécanisme de l'échange d'ions se fait en deux phases : d'abord pendant un temps relativement très court, il y a adsorption de la molécule en solution sous forme de couches dans lesquelles règne une pression élevée, et ensuite, influencée par cette pression due à la tension interfaciale, déclenchement de la réaction chimique entre la matière solide et la molécule adsorbée avec formation de combinaisons dont l'existence est favorisée par la pression et qui diffusent d'une part dans la solution, d'autre part dans la matière solide ; c'est cette réaction qui se manifeste sous forme d'échange d'ions, et qui est régie par les lois d'extraction de Berthelot. Quantitativement, cette réaction d'échange dépasse de beaucoup la première, laquelle, de ce fait, semble être larvée.

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) *Bull. Soc. Chim. de France*, 5<sup>e</sup> s., 1936, 3, 1782.
- (2) Cité dans *Nernst. Chimie Gén.*, 2<sup>e</sup> édit., 1911, 1, 142, *Comp. (Z. anorg. chem.)*, XXIII, p. 273.
- (3) *Bull. Soc. Chim. de France*, 5<sup>e</sup>, 1939, 6, 66.
- (4) *Ibid.* p. 59.
- (5) *Jour. of the Soc. of Chem. Ind.* T. Vol. LIII, p. 189.
- (6) Br. Fr. 832866 et Add. 49745.

**N° 44. — Structure des colorants acridiques d'après leurs spectres d'absorption. II. Etude spectrale des amino-acridines; par M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, M<sup>me</sup> M. GRUMEZ et M. MARTYNOFF.**

(7.5.1941.)

Si les amino-acridines ont été très étudiées en vue de leurs applications (colorants, produits thérapeutiques), les recherches en vue d'établir leur structure, encore très discutée, sont rares.

Une étude générale des spectres d'absorption (ultra-violet et visible), entreprise pour la première fois, a révélé que ces bases peuvent exister sous deux formes colorées dans le visible, transformables l'une en l'autre réversiblement. Il a été établi que l'une d'elles possède la structure orthoquinonique; l'autre semble être paraquinonique.

L'équilibre entre les deux formes, suivant les conditions de solvant (alcool, benzène, dioxane, soude alcoolique), de concentration et aussi suivant le nombre et la nature des radicaux présents dans la molécule, a été étudié pour chacune de ces bases.

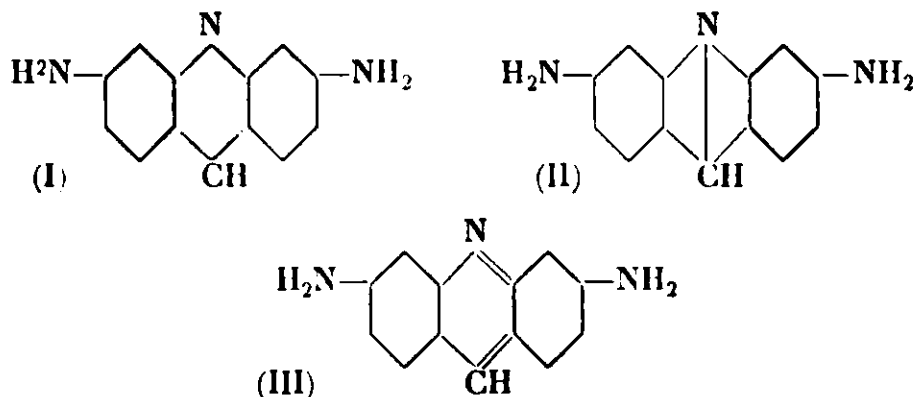
## I

Si les recherches poursuivies en vue d'établir les formules que l'on doit attribuer à l'acridine et à ses dérivés d'addition ou de substitution sur l'azote et sur le carbone en méso sont assez nombreuses (1), celles qui ont eu pour objet de lixer la structure des amino-acridines sont rares et, en fait, cette structure a été peu discutée. Ceci surprend d'autant plus qu'un nombre considérable de mémoires ont été publiés sur la synthèse et les caractères chimiques de ces composés en vue de leurs applications, soit comme colorants, soit comme produits thérapeutiques.

On a généralement admis que ces dérivés aminés possèdent la même structure que celle de leur substance de base : l'acridine. C'est ainsi que, dans les traités de chimie, les formules des amino-acridines correspondent à celles qui, dans les mêmes ouvrages, sont attribuées à l'acridine. En prenant comme exemple la 3.6-diamino-acridine on représente ces substances soit par le schéma (I) dans lequel il n'est pas indiqué avec quels atomes l'azote et le carbone en méso unissent leurs liens valentiels libres (Tchitchiba-



bine) (2), soit par la formule (II) d'après laquelle ces deux atomes sont liés directement (Richter, Nietzki) (3) (4), soit par la structure orthoquinoïde (III) (Moureu) (5) soit enfin par (II) et (III) sans qu'il soit spécifié laquelle de ces deux formules est la plus probable (Hermann, Grignard, Martin) (6) (7) (8).



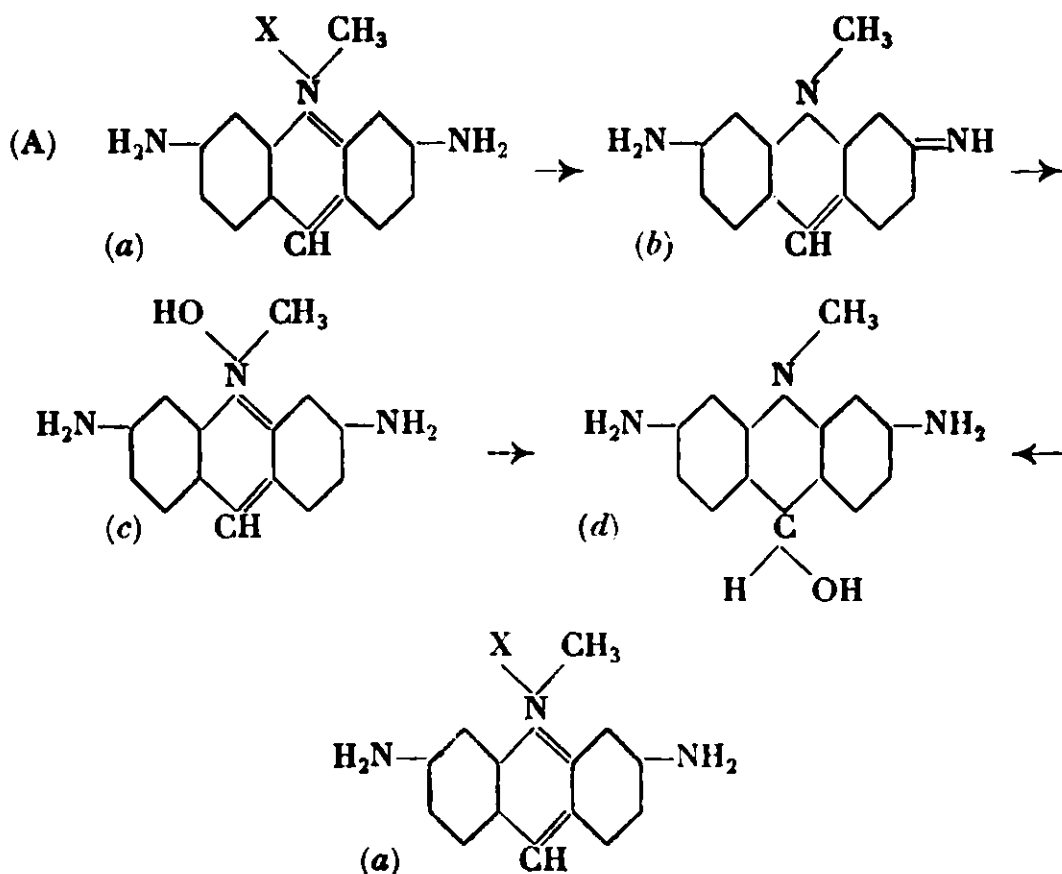
C'est sans doute aussi pour cette raison que si certains colorants sont depuis longtemps connus (phosphine, 1862; benzoflavine 1887...), ce n'est que vers 1908 que quelques chimistes se sont intéressés à leurs structures.

Si l'on examine les recherches faites à ce sujet on se rend rapidement compte que les hypothèses émises concernant la structure de ces substances n'ont été soumises à aucun contrôle expérimental sérieux et que certains auteurs ont souvent discuté la structure de composés qu'ils n'avaient ni analysés, ni même isolés et dont l'existence est parfois purement imaginaire, comme nous le verrons.

Kehrmann et Stépanoff (9) ayant étudié la 2-amino-phénylacridine sont conduits par des considérations sur la couleur de cette base (jaune avec fluorescence verte) à lui attribuer la structure orthoquinonique.

Quelques années plus tard Benda (10), après un examen superficiel de l'action des alcalis sur un sel de trypaflavine, et sans avoir fait aucune analyse même qualitative, tire de ses observations les conclusions suivantes : la base ammonium vraie (c) est très soluble dans  $H_2O$ , elle ne précipite qu'en solution concentrée et se transforme par chauffage en une autre base moins soluble qui doit être la pseudo-base (d).

En 1913 Grandmougin et Smirous (11) étudient la trypaflavine et observent que l'alcoylation à l'azote central n'a qu'une faible action sur la couleur de la 3.6-diamino-acridine. D'après ces auteurs, si l'on ajoute un alcali à une solution concentrée de trypaflavine, on obtient un précipité orange soluble dans l'éther, constitué par la base imine (b). La solution éthérée de cette base, agitée avec de l'eau, donnerait la vraie base ammonium (c), soluble dans l'eau avec la même coloration que le sel. Si l'on chauffe la solution alcaline de cette base pendant un certain temps, il se forme un précipité blanc insoluble constitué, sans doute, par la pseudo-base (d). Ce dernier corps peut également être obtenu directement en chauffant le sel (a) avec un alcali; ces diverses réactions peuvent être représentées par le schéma (A).



C'est sans avoir analysé aucua des produits dont ils prétendent avoir observé la formation, que les auteurs leur attribuent ces formules. Ils estiment par ailleurs que l'existence de la base ammonium a été établie définitivement par voie spectroscopique : le spectre ultra-violet de sa solution aqueuse correspond exactement à celui de son sel.

Or, ainsi que cela a été démontré par la suite, dans les conditions expérimentales décrites par ces savants, c'est en réalité le sel et non la base qui se trouve en solution.

Les expériences de Grandmougin et Smirous furent, en effet, reprises indépendamment par Tbieme (12) et par nous-mêmes, et les résultats obtenus de part et d'autre se sont montrés identiques : les faits décrits par Grandmougin sont inexacts. Les alcalis, même concentrés, laissent en grande partie le sel inaltéré et provoquent seulement la formation d'une faible proportion d'un produit résineux. Sous l'influence de  $\text{Ag}_2\text{O}$  ou de  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , la base se trouve libérée mais on ne peut l'isoler car elle se dissocie aisément en diamino acridine et  $\text{CH}_3.\text{OH}$ .

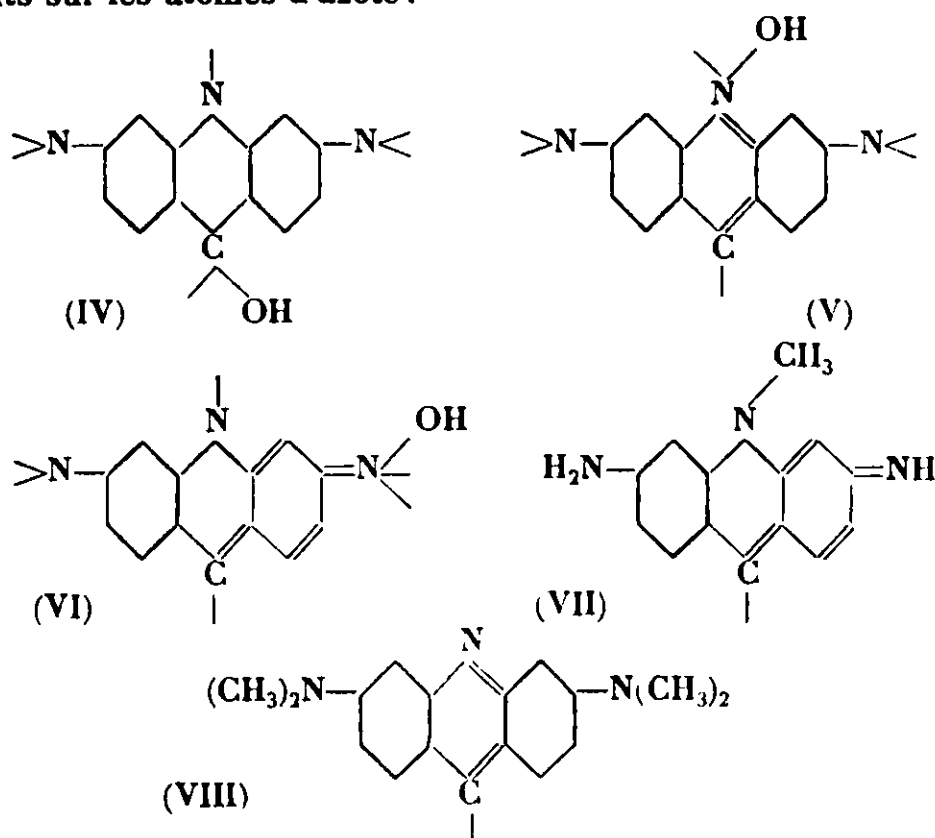
Après une étude assez complète de la 3.6-diamino-acridine, Grandmougin et Smirous admettent pour cette base la forme orthoquinonique (III) et pour son sel la structure acridinium pour la raison que ce sel se dissout dans l'eau en jaune-orange sans la moindre hydrolyse et qu'il dérive par suite d'une base forte, ce qui ne peut s'expliquer d'après ces auteurs que par une salification de l'azote central.

De ce qui précède, il apparaît que jusqu'ici les amino-acridines

ont été considérées comme ayant la structure de l'acridine, c'est-à-dire la forme orthoquinonique. Si, dans certains cas, on a envisagé la possibilité de leur attribuer la structure paraquinonique, cette hypothèse n'a été accompagnée d'aucun argument d'ordre expérimental. *Il apparaît également que, pour cette série de corps, aucun phénomène de tautomérisation n'a été mis en évidence, que l'existence, pour une même base de deux formes colorées, n'a jamais été signalée et qu'enfin aucune recherche n'a jusqu'ici été entreprise en vue de fixer la structure de ces composés par l'étude de leurs spectres.*

L'étude des spectres d'absorption dans l'ultra-violet et dans le visible d'un certain nombre d'amino-acridines nous a permis de mettre en évidence, pour la première fois, que la plupart des 3.6-diamino-acridines peuvent, en solution, prendre deux formes colorées transformables l'une en l'autre réversiblement. Soient A et B ces deux formes; les proportions respectives des formes en présence varient de façon importante suivant les conditions de solvants, de dilution, suivant aussi le  $p_H$  du milieu. De ce fait il nous a été possible, en faisant varier les conditions de milieu, d'obtenir, dans tous les cas où les deux formes peuvent exister, d'une part les spectres de l'une et de l'autre des formes à l'état sensiblement pur, et d'autre part les spectres constitués par la superposition de chacun des spectres de ces deux formes.

En utilisant les formules organiciennes classiques, aucune considération d'ordre structural ne s'oppose à ce que les bases hydratées des 3.6-diamino-acridines puissent prendre, en dehors de la forme carbinolique incolore (IV), l'une ou l'autre des formes ortho- (V) et para- (VI) quinoniques, et cela quel que soit le nombre des substituants sur les atomes d'azote :



Il n'en est pas de même en ce qui concerne les bases anhydres. La forme paraquinonique qui seule peut être envisagée lorsque l'atome d'azote central est lié à un radical, comme c'est le cas pour la tryptaflavine (VII), ne peut exister lorsque les groupes aminés en 3 et en 6 sont entièrement substitués comme dans l'orangé d'acridine (VIII).

La mesure de l'absorption de la base anhydre de l'orangé d'acridine dans le dioxane sec nous a donc permis de déterminer le spectre de la forme orthoquinonique des 3.6-diamino-acridines, forme que nous désignerons par (R).

Il devenait dès lors possible d'identifier cette forme dans toutes les solutions où elle existe, en tenant compte naturellement de l'influence qu'exercent, sur l'absorption, la nature du solvant ainsi que le nombre et la nature des substituants présents sur les molécules de ces bases.

Si l'on examine les courbes de l'orangé d'acridine tracées sur la figure 1, on constate que la forme orthoquinonique (B), qui seule peut exister dans le dioxane anhydre (courbe 1), se trouve en quantité notable dans l'alcool à 95° à la concentration de N/2000 (courbe 2). Elle est également présente à l'état pur dans la sonde alcoolique (figure 10, courbe 3).

Il ne nous a pas été possible de déterminer de la même façon le

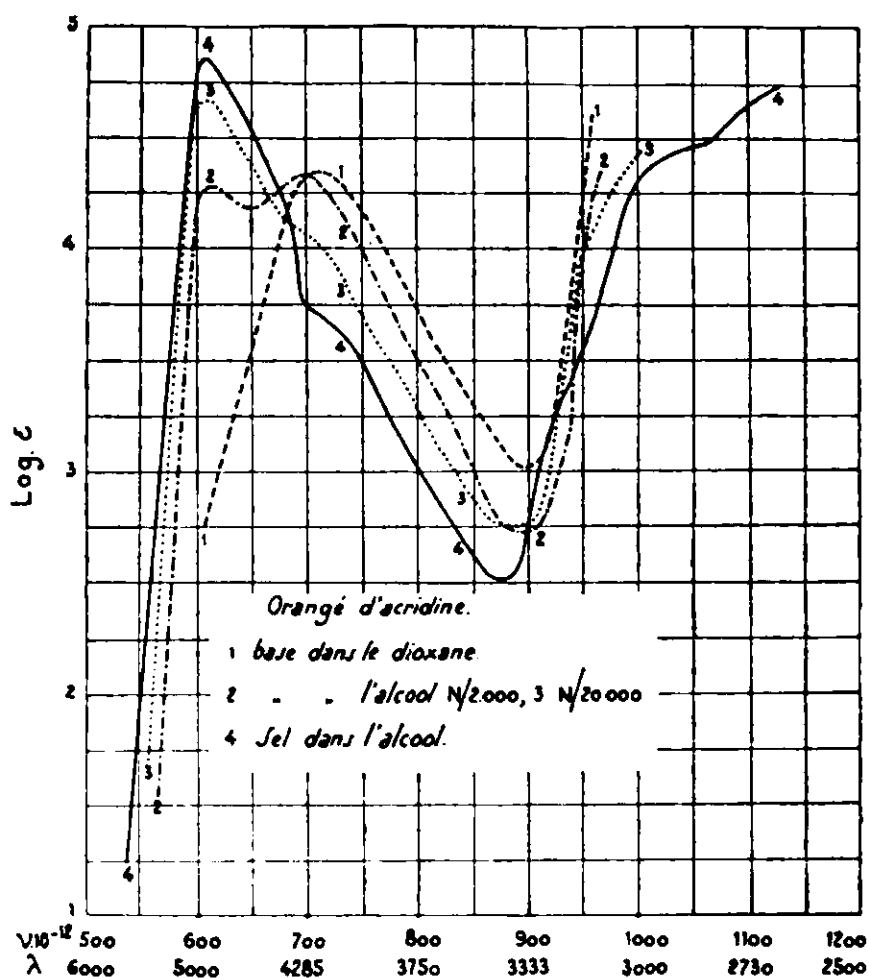


Fig. 1

spectre de la forme paraquinonique pour la raison qu'une base telle que (VII) n'a encore pu être isolée.

De ce fait la structure de la forme (A) était moins aisée à établir, cette forme pouvait en effet être soit celle d'une base paraquinonique anhydre telle que (VII) (si l'un des deux atomes d'azote en 3 et en 6 possède encore un H), soit encore l'une ou l'autre des bases hydratées ortho- (V) ou para- (VI) quinonique.

Toutefois comme les bases étudiées cristallisent anhydres, on doit écarter la possibilité d'existence de bases hydratées dans un solvant rigoureusement sec. On est ainsi conduit à penser que si, en milieu anhydre, deux formes apparaissent, l'une d'elles étant la forme orthoquinonique (B), l'autre, (A), doit posséder la structure paraquinonide.

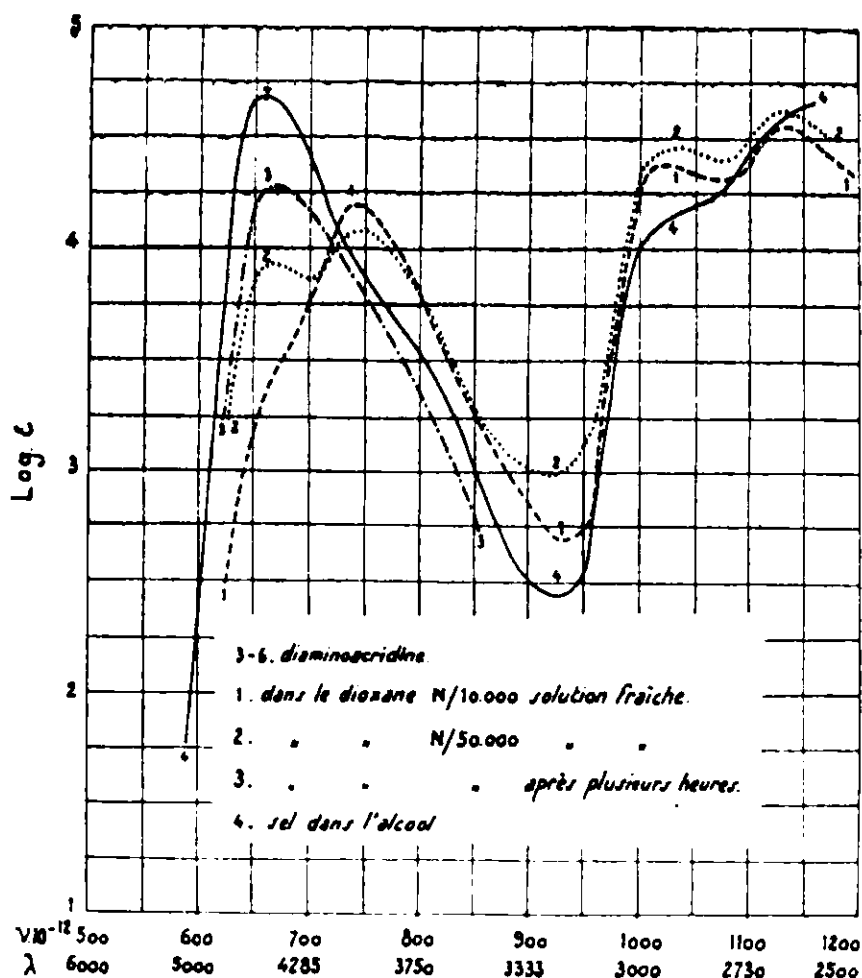


Fig. 2

Bien que dans l'éther, le benzène, le dioxane et le méthylal secs, l'équilibre se trouve généralement déplacé pour ces bases en faveur de la forme (B), nous avons pu obtenir des solutions rigoureusement anhydres dans lesquelles les deux formes sont présentes, comme on peut le voir sur la figure 2 où se trouvent résumés quelques-uns des résultats obtenus en mesurant l'absorption de la 3,6-diamino-acridine dans le dioxane sec à diverses concentrations. Les solutions fraîchement préparées de cette base dans le dioxane à la concentration de N/10.000 (courbe 1) contiennent un corps

ayant le même spectre que celui de la base de l'orangé d'acridine dans le dioxane sec (compte tenu de la présence des groupes  $\text{CH}_3$ -). On doit donc attribuer à cette base la structure orthoquinofde (B). En solution plus étendue (N/50.000) (courbe 2), à côté du spectre de (B), apparaît celui d'une autre substance à laquelle on est conduit, comme il a été dit, à attribuer la structure paraquinonique (A). On peut observer que le spectre de cette forme (A) est tout à fait semblable à celui du sel correspondant (courbe 4), en ce qui concerne la forme et la position des bandes, seule l'intensité d'absorption est notablement diminuée.

D'après ces résultats, dans cette série, le passage de la paraquinone-imine à son sel ne se traduirait que par une faible modification d'absorption contrairement à ce qui se passe pour les dérivés orthoquinoniques (voir le mémoire sur l'absorption des bases et des sels d'acridinium (1)).

Ajoutons que pour toutes les séries de colorants dont nous avons effectué l'analyse spectrale (fuchsines, rhodamines, acridines...) il a été établi, contrairement à l'opinion de certains chimistes, que les bases iminiums ortho- ou paraquinofdes possèdent, dans un solvant donné, sensiblement le même spectre que leurs sels. Mais en ce qui concerne le changement d'absorption qui accompagne le passage d'une base paraquinone-imine à l'hydrate ou au sel correspondant, les faits observés sont beaucoup plus rares et ne peuvent être acceptés sans nouvelles vérifications. Il est en effet très difficile d'isoler de telles imines à l'état pur par suite de la tendance qu'elles ont à s'hydrater et à se polymériser.

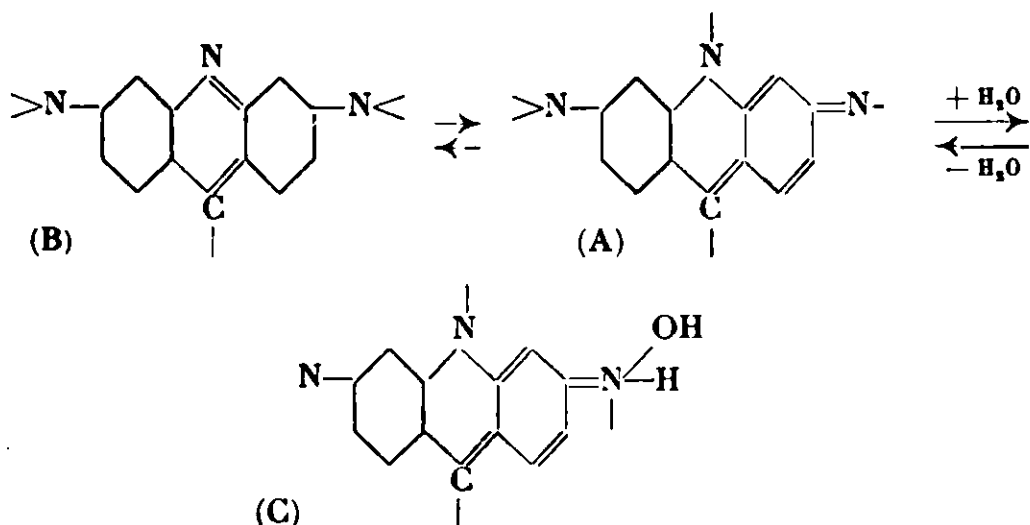
Par ailleurs, il est à remarquer que la base de l'orangé d'acridine qui dans des solvants anhydres existe seulement sous la forme orthoquinonique peut, dans l'alcool, prendre l'une et l'autre des formes (A) et (B). Comme la base anhydre ne peut avoir la forme paraquinonique, il faut admettre que, dans ce solvant, la base anhydre orthoquinonique fixe une molécule d'eau (ou d'alcool) pour donner naissance à un hydrate (ou un alcoolate) orthoquinofde, lequel se transforme en la base paraquinone-iminium.

Cette hypothèse de la transformation de la base imine en base iminium se trouve appuyée par le fait que, dans l'alcool, la forme paraquinofde de chacune des bases étudiées a sensiblement le même spectre que son chlorhydrate, non seulement en ce qui concerne la forme et la position des bandes, mais encore en ce qui regarde l'intensité d'absorption, ce qui correspond à une structure identique (comparer figure 1, les courbes de l'orangé d'acridine et de sa base dans l'alcool).

*En définitive* il semble bien que les bases anhydres des 3.6-diamino-acridines se trouvent, en solution dans des solvants anhydres tels que le benzène et le dioxane, à l'état d'équilibre sous les deux formes para- et orthoquinone-imine (A) et (B) si les atomes d'azotes en 3 et 6 ne sont pas entièrement substitués (\*). Dans l'alcool, ces

(\*) D'après les premiers résultats obtenus par la mesure des spectres de diffusion de ces corps à l'état solide, il apparaît que les bases des diamino-acridines se trouvent à l'état solide sous la forme (A) (expériences inédites de l'un de nous avec M<sup>me</sup> Guilmart).

bases (A) fixeraient une molécule d'eau ou d'alcool en donnant une base iminium paraquinoïde (C) ou son alcoolate. Ces différents équilibres pouvant être représentés selon le schéma :

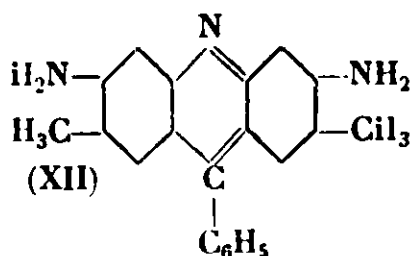
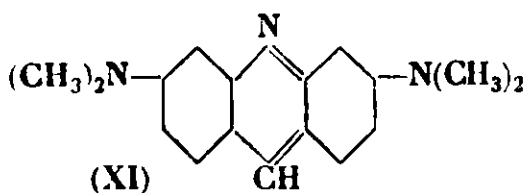
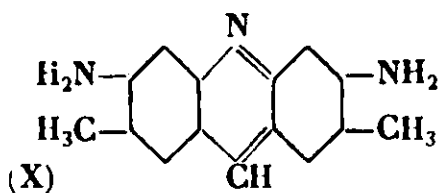
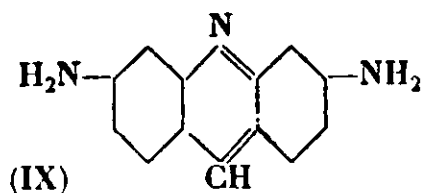


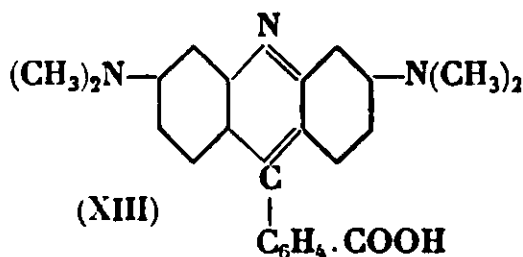
Toutefois la structure de la forme imine (A) ne pourra être rigoureusement établie que lorsque l'on aura pu préparer, à l'état pur une base telle que (VII) qui, à l'état anhydre, ne peut prendre que cette forme.

L'étude de ces équilibres qui, dans la série acridinique, ont été révélés pour la première fois par l'analyse spectrale doit contribuer de façon importante non seulement à établir la structure des colorants, mais encore à élargir nos connaissances générales sur les métamorphoses que subissent les molécules organiques à structures compliquées comme en possèdent les alcaloïdes, les hétérosides...

## II

Nous avons soumis à l'analyse spectrale les diamino-acridines suivantes : la 3.6-diamino-acridine, P. F. 283° (IX), les bases : du jaune d'acridine (X), de l'orangé d'acridine (XI), P. F. 180-181°, de la benzoflavine (XII) et de la tétraméthylflavéosine (XIII). Nous représentons ces corps par les formules orthoquinoïdes qui leur sont ordinairement attribuées.





L'absorption de ces substances a été mesurée (lorsque leur solubilité le permettait) dans l'alcool, le dioxane, le benzène et la soude alcoolique (NaOH N/10 et N/2.000). La concentration en substance a varié selon les cas de N/2.000 à N/20.000.

L'essentiel des résultats obtenus au cours de cette étude se trouve résumé par les courbes d'absorption tracées sur les diverses figures qui accompagnent ce texte. A l'aide de ces courbes, il est aisé de voir comment varie l'équilibre des formes (A) et (B) que chacune des amino-acridines peut prendre en solution suivant la nature du solvant, la dilution, le  $p_H$ , suivant aussi le nombre et la nature des substituants présents sur le noyau acridinique. Enfin nous pourrons aussi analyser l'influence qu'exercent ces mêmes facteurs sur les spectres d'absorption de chacune des bases étudiées.

1. — INFLUENCE DU SOLVANT, DE LA DILUTION ET DES ALCALIS  
SUR L'ÉQUILIBRE DES FORMES QUE PEUVENT PRENDRE  
LES 3.6-DIAMINO-ACRIDINES.

*a.* — Dans l'alcool neutre, ces substances se trouvent généralement sous l'une ou l'autre des formes (A) et (B) auxquelles nous avons été conduits à attribuer respectivement les structures para- et orthoquinoniques. Dans ce solvant le spectre de la forme (A) est, pour chaque base, tout à fait semblable à celui du sel qui lui correspond ; seule l'intensité d'absorption est un peu plus faible. Elle se trouve être parfois intermédiaire entre celle du sel et celle de la base en milieu anhydre (éther, benzène, dioxane). On peut, semble-t-il, admettre que les solutions alcooliques des diamino-acridines contiennent une certaine proportion de la forme iminium (C) (base hydratée ou alcoolate).

L'équilibre des formes en présence, toutes choses égales par ailleurs, se trouve déplacé en faveur de la forme A, et de façon parfois très importante, à mesure que la dilution augmente, comme on peut le voir en comparant les courbes d'absorption de ces diverses bases en solutions alcooliques N/2.000 et N/20.000 qui se trouvent tracées sur les figures : 1, pour la base de l'orangé d'acridine (courbes 2 et 3) ; 3, pour celle de la 3.6-diamino-acridine (courbes 1 et 2) ; 4, pour la base du jaune d'acridine (courbes 1 et 2) et 6, pour celle de la benzoflavine (courbes 1 et 2). Il est à remarquer que pour la base de la tétraméthylflavéosine, le déplacement de l'équilibre est très faible. (fig. 11, courbe 5 et fig. 9, courbe 4).



*b. — Dans la soude alcoolique, les spectres de chacune des bases de structure (A) et (B) sont tout à fait semblables à ceux de ces mêmes corps dans l'alcool neutre.*

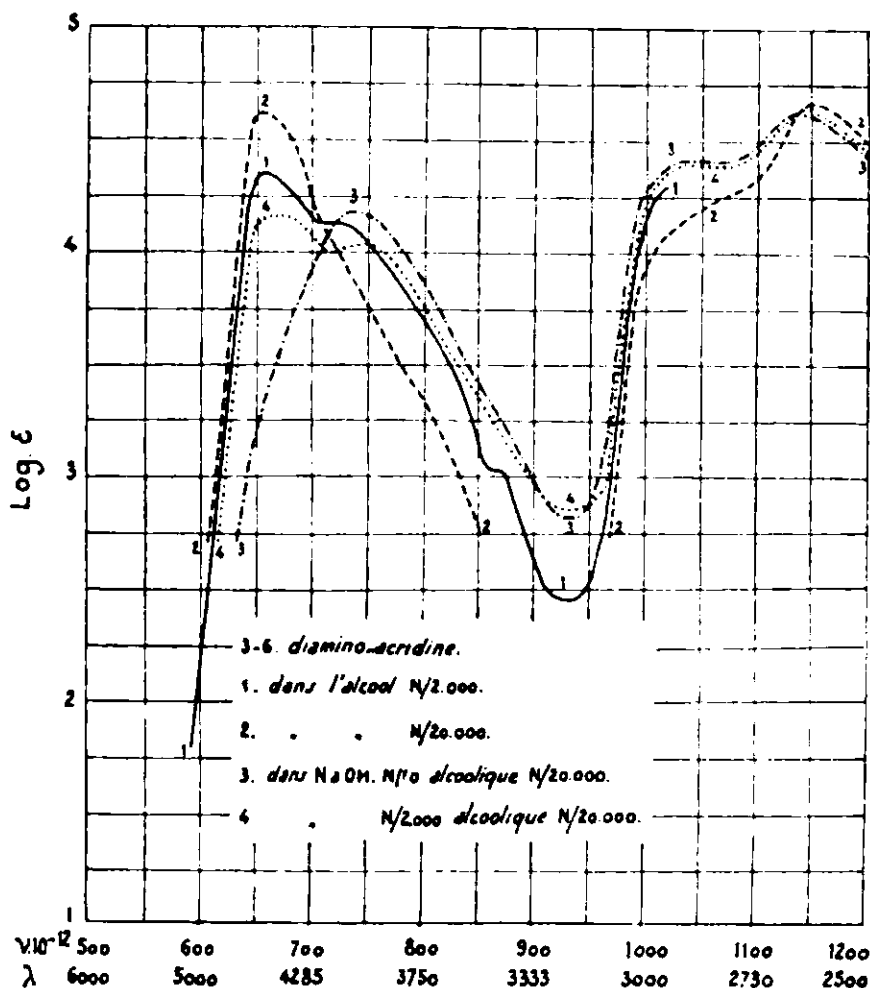


Fig. 3

Le passage du milieu neutre au milieu alcalin est généralement accompagné d'un déplacement de l'équilibre en faveur de la forme (B) et ce déplacement est d'autant plus important que la concentration en alcali est plus élevée.

Dans la soude alcoolique N/10 on ne peut généralement déceler que la forme (B), alors que la forme (A) (ou (C)) apparaît toujours de façon plus ou moins importante lorsque le titre de la soude est de N/2.000, la comparaison étant faite avec des solutions N/2.000 de ces substances.

Il en est ainsi pour la 3.6-diamino-acridine comme on peut le voir sur la *fig. 3* sur laquelle sont tracées les courbes de cette substance; dans le spectre de la solution NaOH N/10 (courbe 3) on ne peut déceler que la forme orthoquinonique alors que, en solution alcaline N/2.000 (courbe 4), les deux formes sont présentes, l'une et l'autre en quantités notables.

De même, la base du jaune d'acridine se trouve seulement sous la forme (B) en solution alcaline N/10 (*fig. 4*, courbe 3) alors que,

en solution N/2.000, le spectre de la forme paraquinonique apparaît nettement (courbe 4).

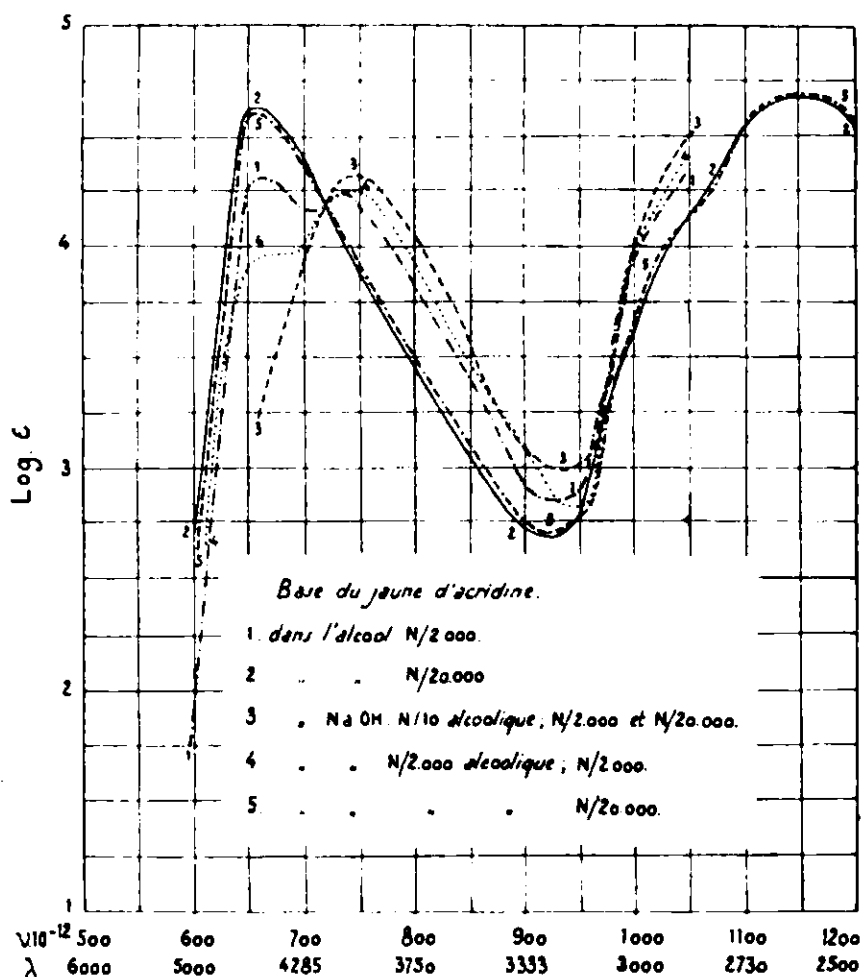


Fig 4

La base de l'orangé d'acridine présente également le même phénomène: en solution alcaline N/10 il n'existe pratiquement que la forme (B) (*fig. 5*, courbe 1) alors que la forme (A) se trouve en quantité notable dans la solution NaOH N/2.000 (courbe 2).

En ce qui concerne la base de la benzoflavine, le déplacement de l'équilibre quand on passe de la solution alcaline N/10 à la solution N/2.000 est relativement faible (*fig. 6*, courbes 3 et 4).

En solution alcoolique alcaline, comme en milieu neutre, l'équilibre se déplace en faveur de la forme (A) (ou (C)) lorsque la concentration en substance dissoute diminue. Le phénomène apparaît avec une netteté particulière si on l'étudie avec des solutions NaOH N/2.000 alcooliques, la concentration en base variant de N/2.000 à N/20.000. C'est ainsi, par exemple, que la base du jaune d'acridine qui à la concentration de N/2.000 existe surtout sous la forme orthoquinonique (*fig. 4*, courbe 4) n'apparaît guère que sous la forme paraquinonique lorsque la normalité de la solution en substance devient N/20.000 (courbe 5). De même les solutions N/2.000 de la base de l'orangé d'acridine contiennent surtout

la forme (B) alors que c'est surtout la forme (A) qui est présente dans les solutions N/20.000 (fig. 5, courbes 2 et 3). Il faut encore

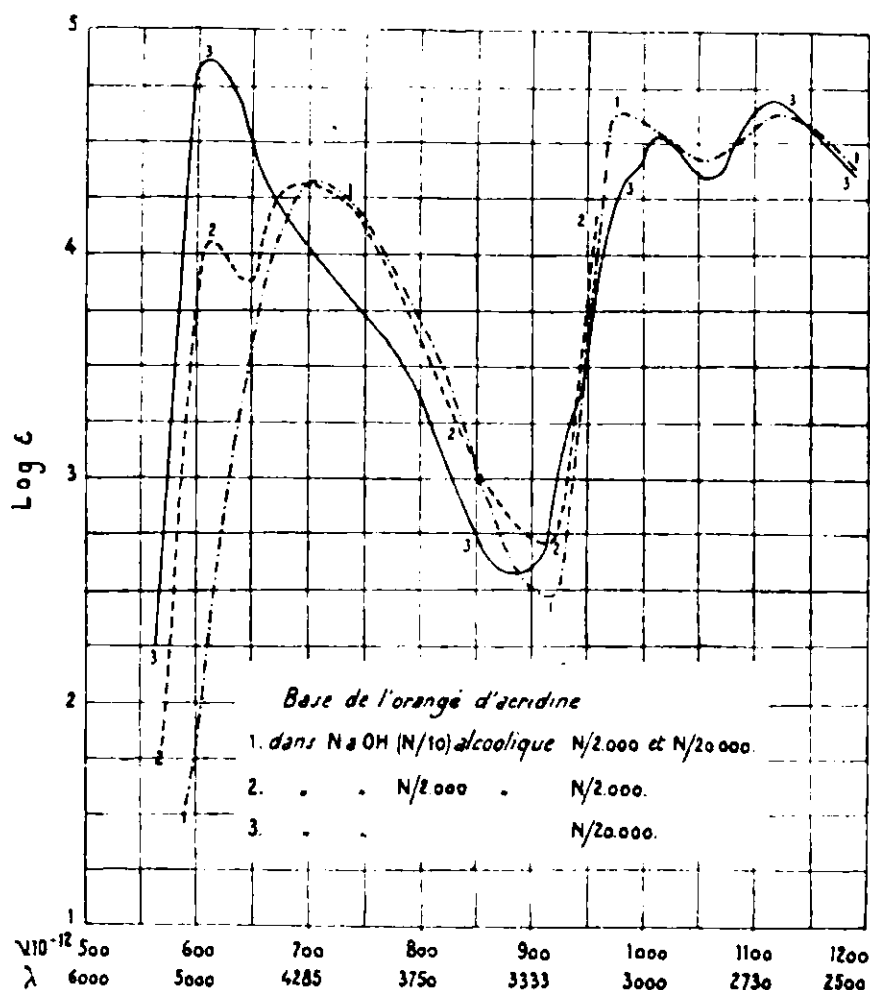


Fig. 5

signaler, parmi les cas les plus nets, celui de la base de la benzoflavine. Le spectre de la solution N/2.000 de cette substance dans NaOH N/2.000 correspond à celui de la forme (B) accompagné d'une petite quantité de la forme (A) (fig. 6, courbe 4), alors que le spectre de la solution de concentration N/20.000 en substance correspond à celui de la forme (A) mélangée d'une petite quantité de la variété (B) (courbe 5).

c. — Dans les solvants anhydres tels que le dioxane, le benzène et l'éther, peu de mesures ont été faites : les diamino-acridines sont si peu solubles dans ces solvants, que nous ne pouvons garantir la précision des mesures en ce qui concerne la valeur des coefficients d'absorption. Il convient donc de regarder ces résultats comme étant qualitatifs.

Dans le dioxane anhydre, c'est surtout la forme (B) qui est présente. L'équilibre se déplace en faveur de la forme (A) (sauf pour la base de l'orange d'acridine qui ne peut prendre cette structure) lorsque la dilution augmente, comme on peut le voir en comparant les courbes d'absorption de la 3.6-diamino-acridine dans le dioxane anhydre aux concentrations de N/10.000 et N/50.000 (fig. 2,

courbes 1 et 2). La solution, dans le dioxane, du jaune d'acridine (fig. 8, courbe 4) contient surtout la forme (B) à côté d'une petite quantité de la variété (A). L'absorption de la base de la

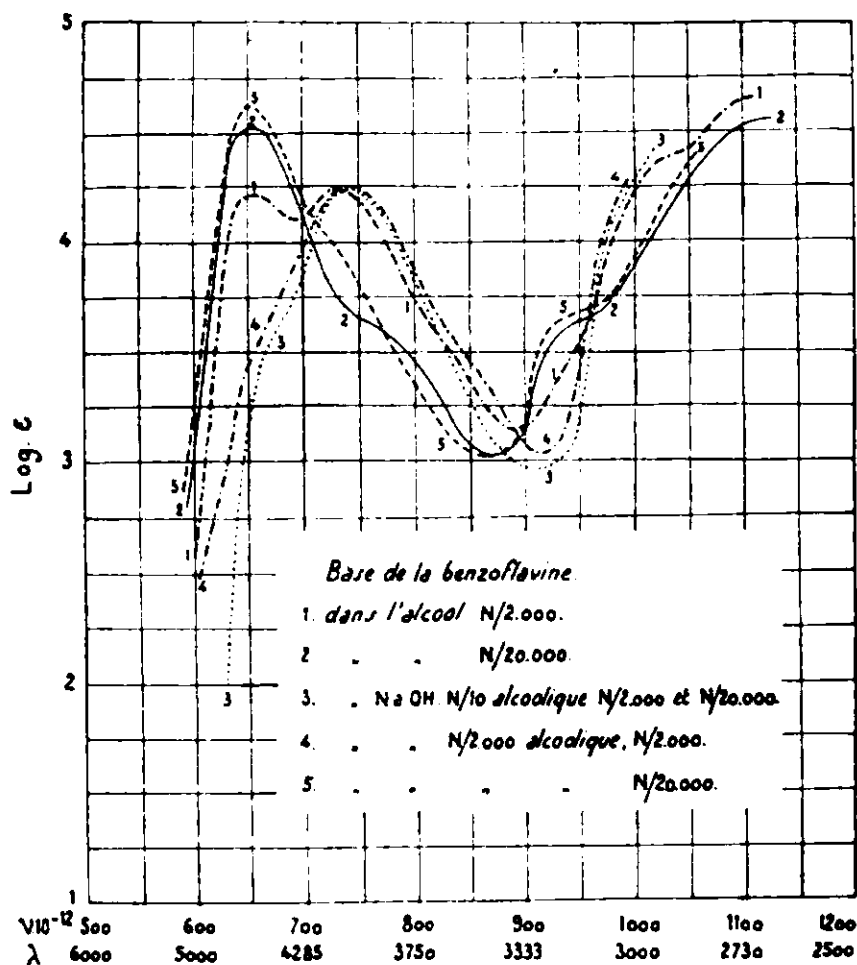


Fig. 6

benzoflavine a pu être mesurée seulement à la concentration de N/4.000; cette solution contient un mélange des deux isomères (A) et (B) (fig. 8, courbe 5).

Dans le benzène et dans l'éther sec, la 3.6-diamino-acridine se trouve sous la forme (B) (fig. 8, courbes 1 et 2) alors que dans le méthylal sec seule la forme (A) apparaît (courbe 3).

*En résumé : l'équilibre entre les formes (A) et (B) que peuvent prendre, en solution, chacune des bases étudiées se déplace en faveur de la forme (A) à mesure que la dilution augmente. En milieu alcalin et dans des solvants anhydres tels que le benzène, l'éther, le dioxane c'est surtout la forme (B) qui se trouve présente.*

## 2. — INFLUENCE DES GROUPES SUBSTITUANTS SUR LES SPECTRES D'ABSORPTION DES 3.6-DIAMINO-ACRIDINES ET SUR L'ÉQUILIBRE ENTRE LES DIVERSES FORMES QU'ELLES PRENNENT EN SOLUTION.

La connaissance des propriétés spectrales des bases ainsi étudiées permet de déterminer l'influence qu'exerce à la fois sur

les spectres d'absorption de ces bases et sur l'équilibre entre les formes sous lesquelles elles existent en solution, la présence de certains substituants dans leurs molécules.

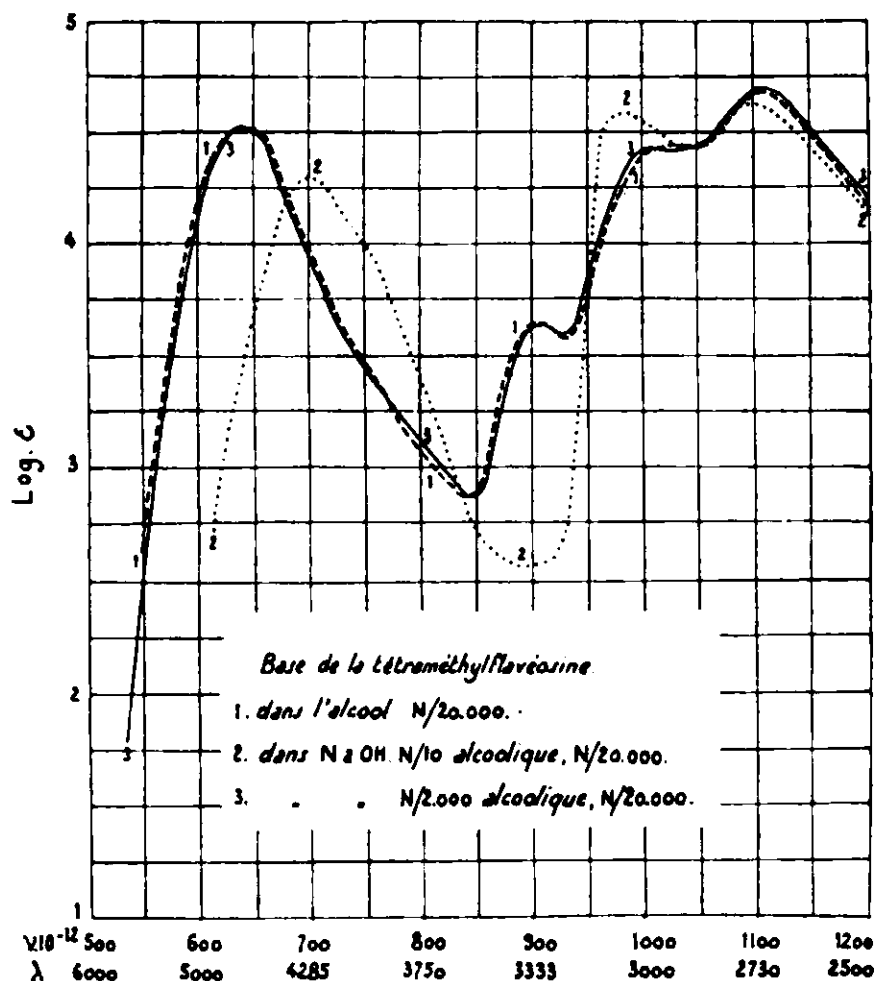


Fig. 7

C'est ainsi par exemple que, en comparant les spectres de chacune des formes de la 3.6-diamino-acridine (IX) avec les spectres correspondants de la base du jaune d'acridine (X), on peut discuter l'influence exercée par la présence de deux groupes  $\text{CH}_3$ - en positions 2 et 7. De même l'analyse spectrale de la base de l'orangé d'acridine (XI) permet de connaître la répercussion que provoque sur l'absorption et sur l'équilibre des formes présentes en solution le remplacement des H des deux fonctions amines de la 3.6-diamino-acridine par des groupes  $\text{CH}_3$ -.

a. — Influence des groupes substituants sur les spectres d'absorption des diamino-acridines.

Afin de connaître cette influence il était naturellement nécessaire de comparer les spectres de ces corps mesurés dans des conditions identiques de solvant et de dilution et de plus de choisir ces con-

ditions de telle façon que seulement l'une des formes se trouve présente, à l'état aussi pur que possible, dans chaque solution.

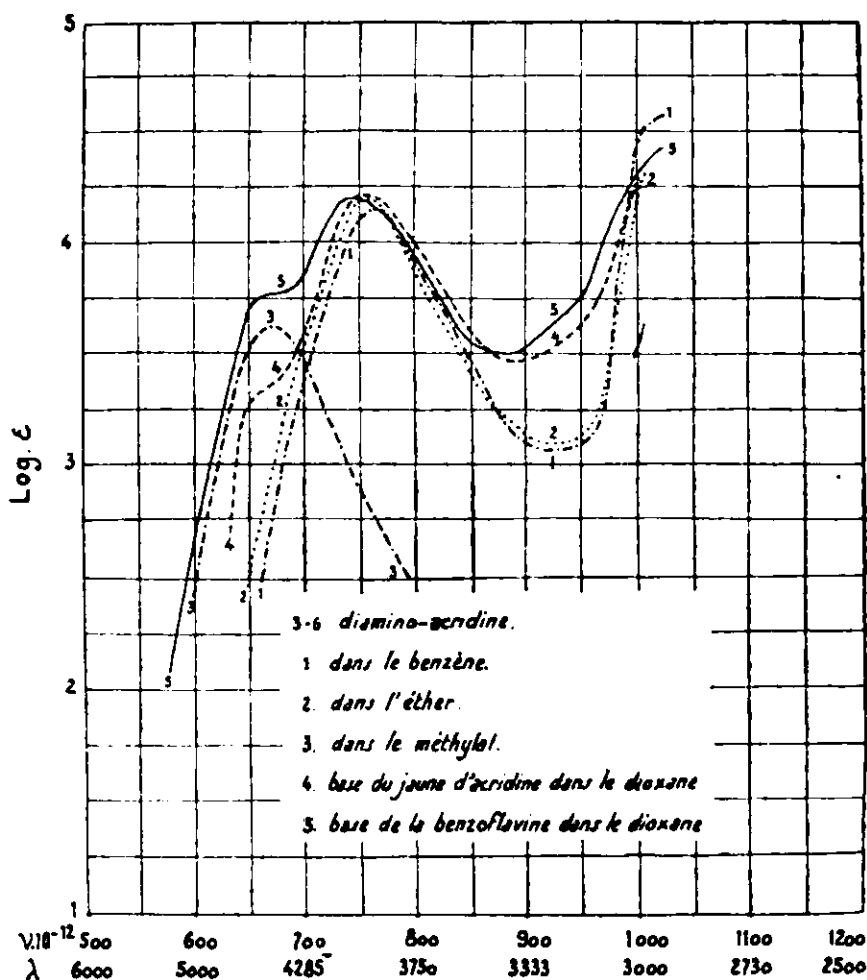


Fig. 8

Pour étudier la variation d'absorption de la forme (A) (ou (C)) de chacune de ces substances en fonction des groupes substituants sur leurs molécules nous avons choisi des solutions alcooliques très étendues qui toutes contiennent les plus fortes proportions de cette forme. Sur la figure 9 se trouvent réunies les courbes d'absorption des solutions de la 3.6-diamino-acridine (courbe 1), de la base du jaune d'acridine (courbe 2), de la base de l'orangé d'acridine (courbe 3) et celle de la tétraméthylflavéosine (courbe 4), à la concentration de N/20.000.

D'après ces courbes il apparaît que l'introduction, dans la 3.6-diamino-acridine, des deux  $\text{CH}_3$ - en positions 2 et 7 en modifie très peu l'absorption. Il se produit seulement un léger glissement du spectre vers les grandes longueurs d'onde sans qu'il y ait un changement notable dans la forme des bandes. La substitution des H des fonctions amines par des  $\text{CH}_3$ -, (passage de (IX) à (XI)) est accompagnée d'un déplacement des bandes vers le visible, la forme des bandes restant sensiblement la même, ce qui est l'effet normal qu'une telle substitution produit dans le cas de substances incolores dans le visible.

Enfin si l'on compare le spectre de la base de l'orangé d'acridine à celui de la base de la tétraméthylflavéosine, on constate que l'in-

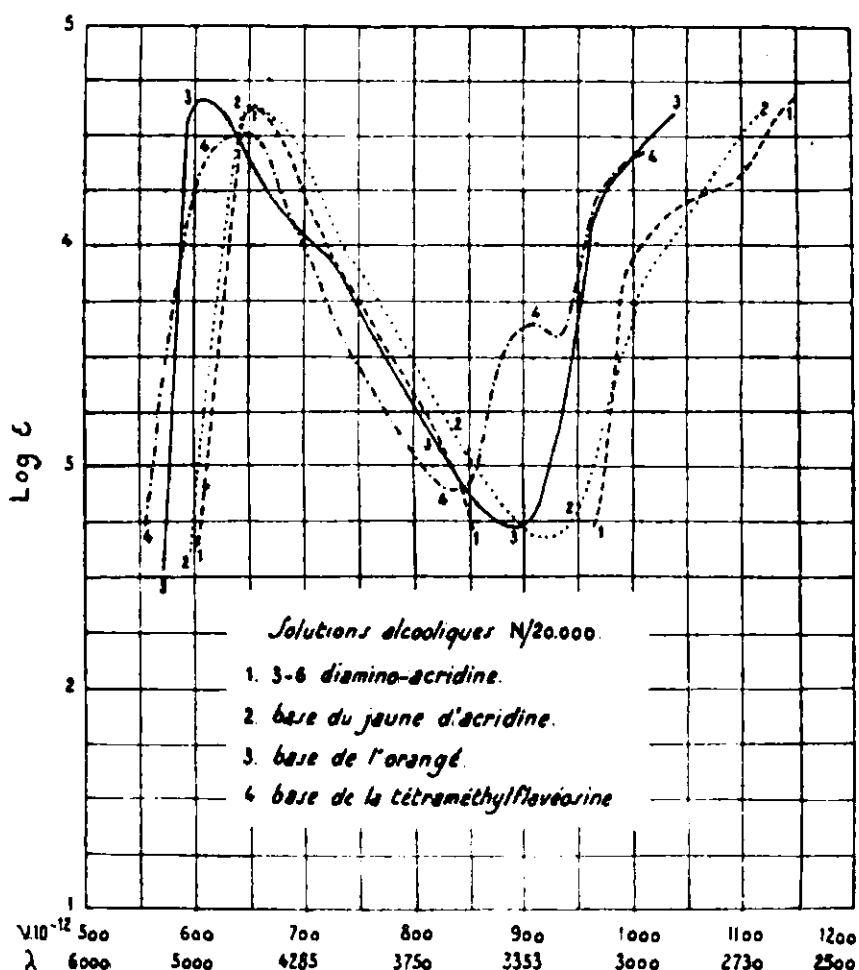


Fig. 9

troduction du radical  $-C_6H_4.COOH$  (1-2) sur le carbone central ne modifie pas de façon très notable le spectre de la base de l'orangé d'acridine dans la région visible mais provoque l'apparition dans l'ultra-violet moyen d'une bande étroite ayant un maximum d'absorption vers 3.300 Å.

Pour ce qui concerne l'étude des changements d'absorption de la forme (B), nous l'avons effectuée sur les solutions de ces composés dans NaOH alcooliques N/10, la concentration en substance étant de N/2.000. Dans ces conditions seule la forme orthoquinoniale de ces bases apparaît.

Ici encore, comme pour la forme (A), l'introduction de groupes  $CH_3-$  en positions 2 et 7 ne produit qu'un faible changement d'absorption qui se traduit par une légère augmentation des coefficients d'absorption et une modification peu importante des bandes dans l'ultra-violet (fig. 10, courbes 1 et 2).

Le passage de la 3.6-diamino-acridine (courbe 1) à son dérivé

tétraméthylé (XI) (courbe 3) provoque un déplacement notable de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, ce qui est la conséquence normale d'une telle modification de constitution. Dans le visible, la forme des bandes n'est pas sensiblement modifiée,

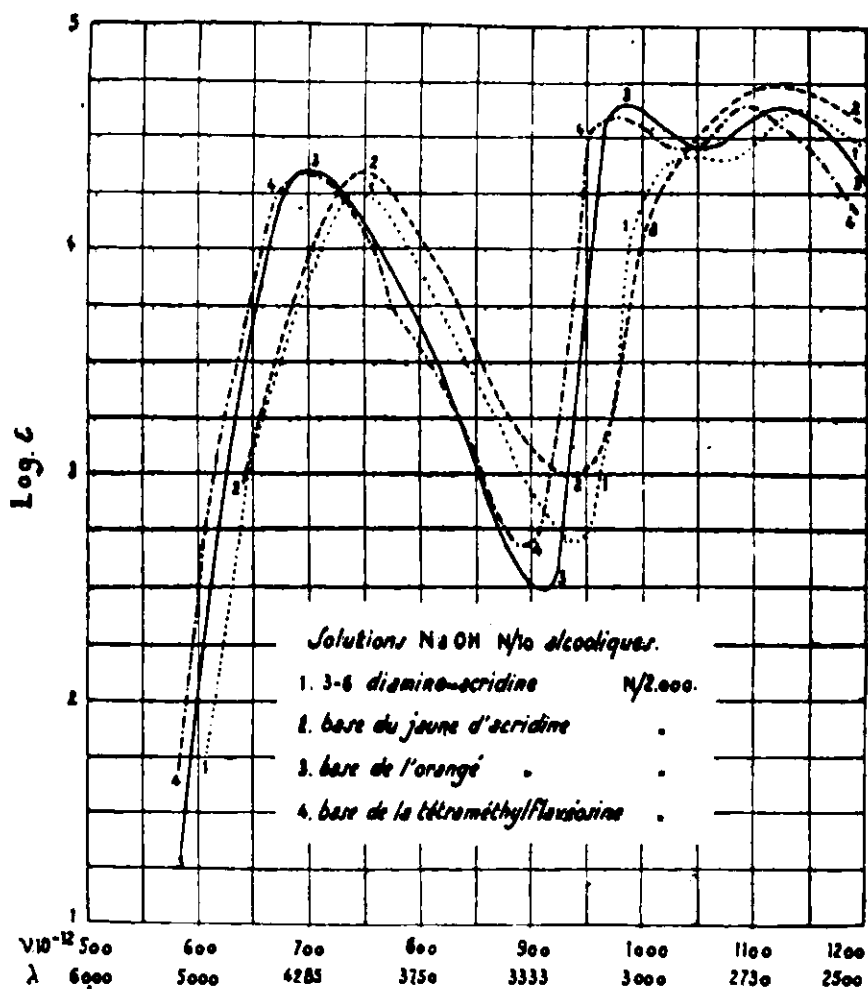


Fig. 10

mais dans l'ultra-violet le changement de spectre est plus profond: on observe l'apparition d'une nouvelle bande dont le maximum est situé vers 3080 Å. Enfin, ici encore, le remplacement de l'H du carbone en méso par  $-C_6H_4.COOH$  détermine une faible variation de l'absorption consistant en un léger déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde (courbe 4).

*En résumé :* l'influence des substitutions sur les spectres d'absorption des diamino-acridines est tout à fait conforme à celle que l'on pouvait prévoir d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure des corps organiques et leurs absorptions. L'alcoylation des fonctions amines provoque un déplacement de l'absorption vers le rouge sans que la forme des bandes situées vers les grandes longueurs d'onde se trouve notablement modifiée. La présence de groupes  $CH_3-$  en positions 2 et 7 de même que celle d'un radical aromatique sur le carbone central change relativement peu l'absorption surtout en ce qui concerne la partie visible du spectre.



b) *Influence des groupes substituants sur l'équilibre des formes présentes en solution.*

Pour effectuer cette étude nous avons comparé les spectres de ces substances placées dans des conditions identiques de solvants et de dilution, ces conditions étant choisies de telle sorte que les deux formes (A) et (B) des 3.6-diamino-acridines apparaissent en quantités notables l'une et l'autre.

Nous avons comparé les spectres des solutions alcooliques neutres et les solutions NaOH N/2.000 alcooliques, la concentration en substance étant dans les deux cas de N/2.000.

En milieu neutre quand on passe de la 3.6-diamino-acridine à ses dérivés alcoylés soit en 2 et 7, soit sur les atomes d'azote en positions 3 et 6, l'équilibre se trouve déplacé en faveur de la forme orthoquinonique (B).

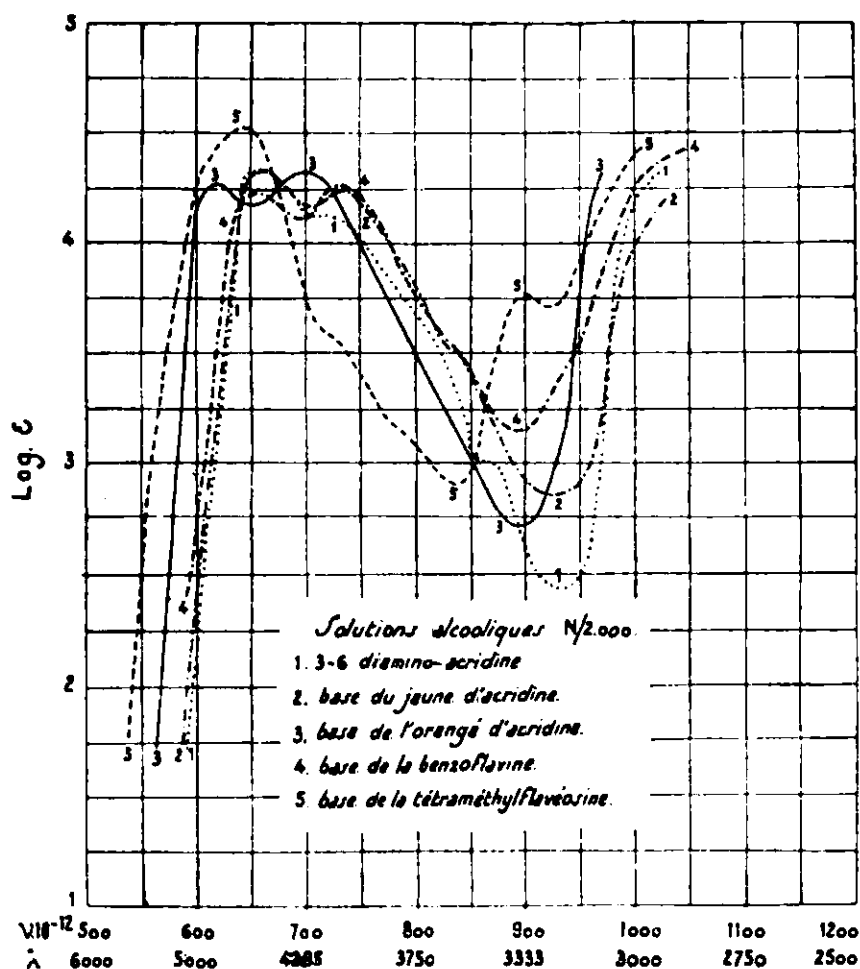


Fig. 11

Il en est de même quand on remplace l'H du carbone central par un groupe  $-C_6H_5$  (fig. 11, courbes 1, 2, 3, 4).

Par contre l'introduction du radical  $-C_6H_4.COOH$  sur le carbone en méso de la base de l'orangé d'acridine change brusquement le sens de l'équilibre. La solution de la base de la tétraméthylflavéosine contient surtout la forme (A) (courbe 5).

Dans la soude alcoolique le phénomène présente exactement la même allure. Quand on passe de la 3.6-diamino-acridine soit à la base du jaune d'acridine, soit à celle de l'orangé d'acridine, soit encore à celle de la benzoflavine le déplacement de l'équilibre est en faveur de la forme orthoquinonique (B), alors que dans le cas de la base de la tétraméthylflavéosine c'est le phénomène inverse qui se produit, le spectre de la solution de cette base dans la soude alcoolique correspond à celui de la forme (A) (voir les courbes fig. 12).

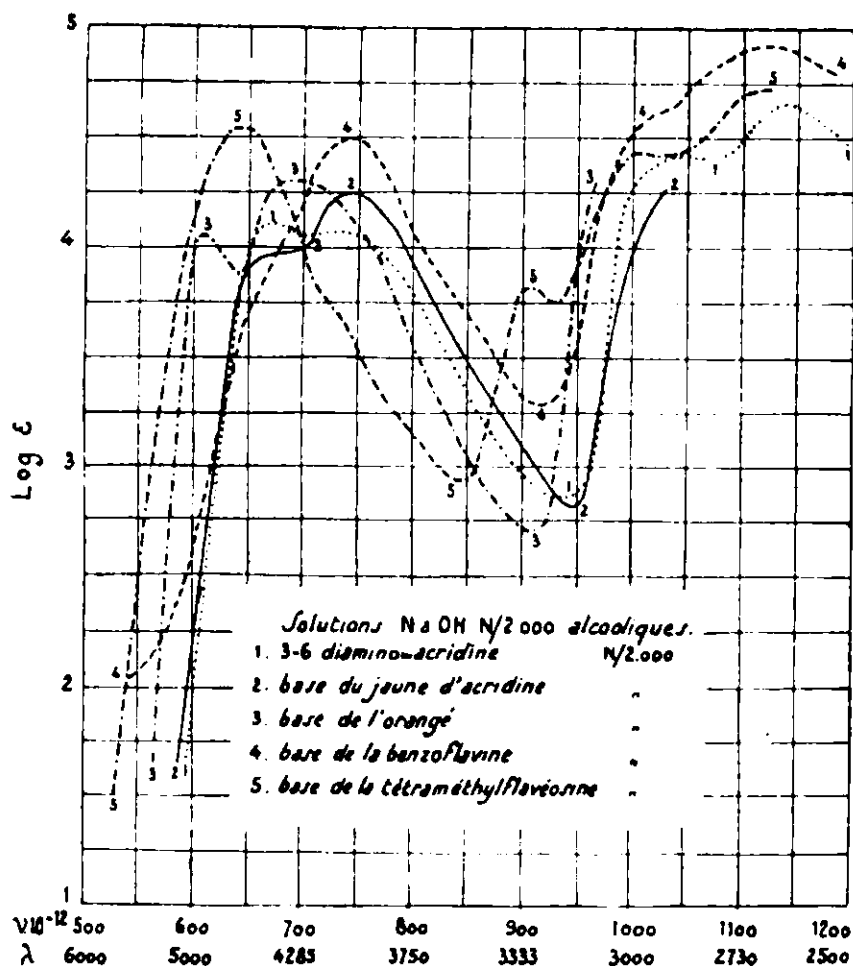


Fig. 12

L'ensemble des recherches effectuées sur les spectres d'absorption, dans l'ultra-violet et dans le visible, des diamino-acridines permet d'énoncer les *conclusions suivantes* :

1° La plupart de ces bases sont susceptibles de prendre, en solution, au moins deux formes (A) et (B) colorées dans le visible. Ces formes sont transformables l'une en l'autre réversiblement. L'une d'elles (B) a été identifiée nettement comme étant orthoquinonide et nous avons été conduits à attribuer à l'autre la structure paraquinonique. Il semble bien, par ailleurs, que cette forme, qui dans les solvants anhydres tels que le dioxane et le méthylal doit posséder la constitution d'une quinone-imine, puisse, sous l'influence de l'eau ou de l'alcool, se transformer en dérivé iminium

(base hydratée ou alcoolate). L'équilibre entre les formes présentes dépend non seulement du solvant, de la dilution, du  $p_H$ ... mais encore du nombre et de la nature des radicaux présents sur les molécules de ces bases.

2° Dans l'alcool neutre, dans la soude alcoolique et dans le dioxane sec l'équilibre entre les formes présentes se déplace en faveur de la forme (A) à mesure que la dilution augmente et ceci pour toutes les bases étudiées.

3° Si d'une solution alcoolique neutre on passe à une solution alcoolique alcaline, toutes choses égales par ailleurs, l'équilibre se déplace en faveur de la forme orthoquinonique anhydre.

4° En milieu alcalin, la proportion de forme orthoquinonique est d'autant plus élevée que la concentration en alcali est plus forte.

5° Dans des solvants anhydres tels que le benzène, l'éther, le dioxane c'est surtout la forme orthoquinonique qui apparaît.

6° L'introduction de radicaux sur la molécule de la 3.6-diamino-acridine a pour effet de modifier, de façon importante, les proportions respectives des formes présentes. C'est ainsi que la présence de groupes de  $CH_3$ - sur les carbones 2 et 7 ou bien encore sur les atomes d'azote en 3 et en 6, l'introduction d'un radical phényle sur le carbone central, déplacent l'équilibre en faveur de la forme orthoquinonique. Par contre, si dans le radical phényle on introduit un carboxyle en position ortho, l'équilibre est fortement déplacé dans l'autre sens et c'est surtout la forme (A) qui apparaît.

7° Si l'on passe de la 3.6-diamino-acridine à ses dérivés de substitution les variations d'absorption que l'on observe sont tout à fait conformes à celles que l'on pouvait prévoir d'après les règles établies dans le cas des molécules simples, concernant les relations entre la structure des corps organiques et leurs spectres d'absorption ultra-violet. Il apparaît donc que dans cette série ces règles se vérifient également pour les spectres visibles.

### III

#### *Préparation et purification des substances étudiées.*

##### *3.6-Diamino-acridine.*

Cette substance a été préparée, selon le brevet D.R.P. 347819 (13), en chauffant à 190° un mélange de métaphénylène-diamine, d'acide oxalique, de chlorure de zinc et de glycérine jusqu'à ce qu'une prise d'essai fournisse une combinaison diazoïque d'un violet pourpre pur, la durée du chauffage est d'environ 6 heures.

La purification du produit brut a été effectuée selon S. M. Scherlin (14) et ses collaborateurs. D'après cette méthode, on extrait le colorant à l'aide d'une solution chaude de chlorure d'ammonium; le filtrat chaud est additionné de  $NH_4OH$ . Par refroidissement le chlorhydrate précipite. On le redissout dans de l'eau et on libère la base à l'aide de  $NaOH$ . Pour se débarrasser des dernières traces de résines, Scherlin traite la base par un mélange de sulfite et de

bisulfite de sodium, puis la régénère. Ce traitement est superflu. On obtient une base extrêmement pure en répétant à trois reprises le traitement alternatif avec  $\text{NH}_4\text{Cl}$  et  $\text{NaOH}$  et en cristallisant ensuite la base plusieurs fois dans l'alcool.

La 3.6-diamino-acridine se présente alors sous forme de belles aiguilles jaunes fondant à  $283^\circ$ , solubles dans l'alcool, peu solubles dans le benzène.

*3.6-Diamino-2.7-diméthyl-acridine, base du jaune d'acridine.*

La base a été obtenue à partir du chlorhydrate commercial (Ciba) par l'action d'un excès de  $\text{NaOH}$  à 20 0/0. La base brute, lavée à l'eau et bien séchée, a été recristallisée dans l'aniline dont on se débarrasse ensuite par des lavages répétés au benzène. Ce sont de beaux cristaux jaunes, fondant au-delà de  $300^\circ$ , presque insolubles dans l'eau, le benzène, la ligroïne, soluble dans l'aniline, le nitrobenzène, la pyridine, l'acide acétique, peu soluble dans l'alcool (15) (16).

*3.6-Bis-diméthylamino-acridine, base de l'orangé d'acridine.*

Cette base a été préparée à partir du chlorhydrate pur (Société des Matières Colorantes de Saint-Denis) par l'action de  $\text{NaOH}$  à 20 0/0. Le produit brut a été purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool. Il se forme alors des aiguilles jaunes fondant à  $182^\circ$ , solubles dans l'eau, l'alcool, l'acétone, le benzène chaud, difficilement solubles dans l'éther de pétrole (17).

Détermination du poids moléculaire de la base de l'orangé d'acridine par la méthode cryoscopique (dans le nitrobenzène) :

|                          |                             |                    |          |
|--------------------------|-----------------------------|--------------------|----------|
| Poids de solvant : 28,85 | Poids de substance : 0,5990 | Abaissement : 0,55 | K : 7070 |
|                          | Trouvé : 266,5              | Calculé : 265      |          |

*3.6-Diamino-2.7-diméthyl-9-phényl-acridine,  
base de la benzoflavine.*

Ce produit a été obtenu à partir du chlorhydrate commercial (Ciba) par l'action de  $\text{NaOH}$  dilué. Nous avons également préparé de synthèse la benzoflavine et son sel en suivant les indications de R. Meyer et R. Gros (18). (Condensation de la *m*-toluyène-diamine avec l'aldéhyde benzoïque. Cyclisation du 4.6.4'.6'-tétramino-3.3'-diméthyl-triphénylméthane formé, par  $\text{ClH}$  dilué sous pression. Oxydation de la leucobase ainsi obtenue en benzoflavine par  $\text{FeCl}_3$ ).

La base brute a été recristallisée plusieurs fois dans l'alcool. A l'état pur elle se présente sous forme d'aiguilles jaune brun fondant au-delà de  $300^\circ$ , presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans le benzène, solubles dans l'alcool, l'acétone, l'éther, le chloroforme.

*Acide 2-[3.6-bis-diméthylamino-acridyl-(9)]-benzoïque,  
tétraméthylflavéosine.*

Cette substance a été préparée selon la méthode indiquée par E. Grandmougin et A. Lang : condensation de la N.N-diméthyl-N'-acétyl-*m*-phénylènediamine avec l'anhydride phtalique et ébullition consécutive du produit obtenu avec ClH à 20 0/0 (19). Conformément aux indications de ces auteurs nous avons d'abord réduit la N.N-diméthyl-*m*-nitraniline en N.N-diméthyl-*m*-phénylènediamine à l'aide de Sn + ClH. La fonction amine primaire ayant été bloquée par un groupe CH<sub>3</sub>CO-, nous avons condensé la diamine avec l'anhydride phtalique en chauffant, pendant 5 heures à 150°, un mélange de N.N-diméthyl-N'-acétyl-*m*-phénylènediamine, d'anhydride phtalique et d'anhydride acétique. Sans isoler la phtaléine intermédiaire, on détruit l'excès d'anhydride acétique par l'alcool, on évapore à sec et l'on fait bouillir le résidu avec ClH à 20 0/0 jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'augmentation dans l'intensité de la coloration rouge (désacétylation et cyclisation progressives).

La base est libérée au moyen de NH<sub>4</sub>OH dilué. On la cristallise d'abord dans un mélange d'alcool et de benzène puis dans un mélange d'acétone et de benzène et enfin dans l'acide acétique. Elle se présente ainsi sous forme de beaux cristaux orangés fondant au-delà de 360°, très solubles dans l'acide acétique chaud, soluble dans l'alcool, insolubles dans l'eau.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Voir M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, M<sup>me</sup> M. GRUMEZ et M. MARTYNOFF, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, t. 8, 228.
- (2) TCHITCHIBABINE, *Traité de Chimie Organique*, Hermann, 1933, 2, 941.
- (3) RICHTER, *Traité de Chimie Organique*, Béranger, 1918, 2, 1004.
- (4) NIEZKI, *Chimie des Matières Colorantes*. Carré et Naud, 1901, p. 326.
- (5) MOURBU, *Notions Fondamentales de Chimie Organique*, Gauthier-Villars, 1917, p. 498.
- (6) HERMANN, *Traité des Matières Colorantes Organiques*, Dunod, 1922, p. 312.
- (7) GHIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, Masson, 1937, p. 741.
- (8) MARTIN, *Matières Colorantes artificielles*, Colin, 1935, p. 115.
- (9) F. KEDDMAN et A. STEPANOF, *Ber.*, 1908, 41, 4133.
- (10) L. BENDA, *Ber.*, 1912, 45, 1797.
- (11) E. GRANDMOUGIN et K. SMIROUS, *Ber.*, 1913, 46, 3425.
- (12) H. THIEMER, *Ber. deutsch. Pharm. Ges.*, 1921, 31, 323.
- (13) Friedlaender, 1925, 14, 799.
- (14) S. M. SCHERLIN, G. J. BRAS, A. J. JAKUBOWITSCH, E. I. WOROSJOWA et A. P. SSERGEJEV, *Lieb. Ann.*, 1935, 516, 228.
- (15) F. ULLMANN et A. MARIC, *Ber.*, 1901, 34, 4308.
- (16) C. HAASE, *Ber.*, 1903, 36, 589.
- (17) J. BIEHRINGEN, *J. prakt. Chem.*, 1896, 54, 243.
- (18) R. MEYER et R. GROS, *Ber.*, 1899, 32, 2360.
- (19) E. GRANDMOUGIN et A. LANG, *Ber.*, 1909, 42, 4017.

**N° 45. — Note de laboratoire ; Sur la purification de l'acide dihydroxy-1-7-naphtalène-sulfonique-3 (acide Dioxy G); par A. LEMAN.**

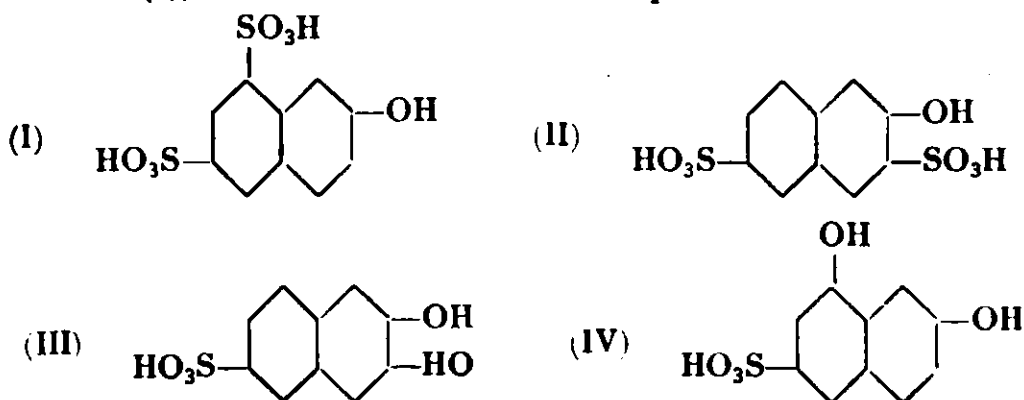
(S.3.1941.)

En vue d'obtenir un « acide Dioxy G » titrant environ 98 0/0 nous avons étudié la purification du produit industriel, le sulfonate de sodium.

En utilisant des quantités de l'ordre de 500 à 1,000 g, et moyennant certaines précautions, deux recristallisations dans l'eau fournissent le produit recherché.

Le produit commercial dérive du  $\beta$ -naphtol à la suite de deux opérations industrielles. La première est la *sulfonation*, par  $\text{SO}_3\text{H}_2$  fumant, vers 40-60°; on obtient principalement les deux acides hydroxy-2-naphtalène-disulfoniques-6.8, ou « sel G » (I), et -3.6, ou « sel R » (II); le rendement en sel R s'élève avec la température de sulfonation. — La seconde est une *fusion alcaline* du sel G. Par exemple  $\text{HONa}$  vers 200-230° (1) transforme le sel G en acide Dioxy G, le groupe sulfo en  $\alpha$  étant, dans la série du naphtalène, beaucoup plus mobile qu'en  $\beta$ .

On sépare par relargage; l'addition de  $\text{ClNa}$ , à chaud, provoque la précipitation de l'acide Dioxy R (III) tandis que l'acide Dioxy G (IV), plus facilement soluble à chaud en milieu salé, reste en solution. Par refroidissement il cristallise ensuite en épaisses aiguilles de 1 cm (2), sous forme de sel monosodique.



*Impuretés principales* : l'acide Dioxy G commercial est assez impur; il titre ordinairement de 40 à 55 0/0. — A côté des *résines* il renferme des sels minéraux en abondance, surtout  $\text{ClNa}$ , ainsi qu'un peu d'oxydes de *fer* provenant de l'attaque des appareils. — Il peut de plus renfermer d'autres dérivés du  $\beta$ -naphtol, notamment l'acide Dioxy R, et des dérivés dihydroxylés ou polyhydroxylés.

Nous indiquons ici, d'après nos nombreux essais de *purification par recristallisation dans l'eau*, le mode opératoire qui nous semble le meilleur.

Nous avons opéré sur deux acides Dioxy G commerciaux (3) contenant, l'un 47 0/0 de sulfonate de Na et 32 0/0 de  $\text{ClNa}$ , l'autre 53 0/0 de sulfonate et 28,5 0/0 de  $\text{ClNa}$ .

On dissout peu à peu, en agitant (sans quoi il se formerait une

masse très dense), 500 à 1.000 g. de produit commercial dans environ son poids d'eau. Nous avons constaté qu'il est préférable de prendre, pour 500 g., 550 cm<sup>3</sup> d'eau si le produit titre plus de 30 0/0 en ClNa, et 450 à 500 cm<sup>3</sup> s'il titre moins de 30 0/0. — Nous ajoutons du noir animal ou du charbon activé (2 g. par 100 g. de produit initial) et, en vue de réduire l'oxydation à l'air, SO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> (1 g. 0/0). — Le ballon est recouvert d'un entonnoir qui condensera la vapeur, et on porte à l'ébullition qu'on maintient ensuite 30 à 60 minutes.

La solution, primitivement brun foncé, noircit peu à peu, et il se développe une fluorescence bleuâtre à la surface. — Il y a très vite formation de mousses, parfois si abondantes qu'il faut les faire tomber à l'aide d'un agitateur sous peine de voir déborder la masse. — Après quelque temps l'ébullition devient régulière.

La filtration de cette solution concentrée demande des précautions : il se produit rapidement une cristallisation sur filtre et dans la douille de l'entonnoir; on y remédie en filtrant sur plusieurs entonnoirs à filtration chaude. — La filtration demande quand même un certain temps, parfois plusieurs heures, et il faut avoir soin de réchauffer la solution avant chaque addition. — On peut également filtrer sur toile peu serrée; dans ce cas la filtration est plus rapide, mais le produit obtenu finalement est un peu moins beau d'aspect.

Sur filtre restent, outre le noir animal, des résines vert foncé, et un peu de corps insoluble dans l'eau renfermant notamment du fer.

Le filtrat est refroidi, — soit spontanément, soit à l'aide de glace, — en agitant constamment afin d'obtenir une « cristallisation troublée », en fin cristaux. On essore le plus tôt possible : ce *premier essorage* est toujours le plus important; l'acide Dioxy G, obtenu, finement cristallisé, est jaune grisâtre ou marron clair.

Malgré un essorage prolongé à la trompe, le dérivé reste *très humide*; il retient énergiquement de 22 à 30 0/0 d'eau, et ce n'est qu'après de nombreuses heures à l'étuve à 100-105° qu'il est finalement sec, sous forme d'une poudre grise impalpable. Il est fortement hygroscopique, et enlève même de l'eau à l'acide sulfurique des dessiccateurs.

Pardosage du ClNa restant on obtient une indication sur le degré de purification; il est préférable d'utiliser la méthode mercurimétrique de Votocek (4), la solution de l'acide Dioxy G étant fortement colorée. — On trouve de 8 à 12 0/0 de ClNa.

Après repos plusieurs heures on peut souvent effectuer un *second essorage*; le produit obtenu est toujours moins important, au maximum 20 0/0 du précédent.

Nous avons essayé d'opérer avec un volume d'eau plus important, par exemple 750 cm<sup>3</sup> d'eau pour 500 g. L'avantage serait d'obtenir, dans un premier essorage, un produit contenant la majeure partie des impuretés solubles à chaud et peu solubles à froid. Mais, outre que ce premier essorage est presque insignifiant (quelques résines vert foncé), la cristallisation de l'acide Dioxy G ne s'amorce pas par la suite; après refroidissement à la glacière nous n'avons obtenu que 3 g. Le sulfonate est donc très soluble dans l'eau, et ce n'est qu'en solution presque saturée de ClNa qu'il se dépose.

**Concentration des solutions.** — En vue d'obtenir le dépôt de l'acide Dioxy G restant en solution nous en avons étudié la concentration.

**Sous pression ordinaire :** il faut concentrer jusqu'à ce que des soubresauts se produisent dans la masse liquide. En essorant après quelques minutes on obtient surtout  $\text{ClNa}$ , et après plusieurs heures surtout du Dioxy G, comme on peut le constater sur le tableau relatif à la concentration, après un premier essorage, d'une solution résultant du traitement de 1.000 g. de Dioxy G commercial.

| Eau chassée<br>( $\text{cm}^3$ ) | Essoré<br>après : | Solide obtenu<br>(g.) | Humidité<br>0/0 | $\text{ClNa}$<br>0/0 | Total humidité<br>+ $\text{ClNa}$ |
|----------------------------------|-------------------|-----------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|
| 550                              | 25 min.           | 41,2                  | 10,4            | 86,7                 | 97,1                              |
|                                  | 2 jours           | 59,3                  | 18,1            | 9,1                  | 27,2                              |
| 30                               | 10 min.           | 30,0                  | 7,0             | 88,0                 | 95,0                              |
|                                  | 3 jours           | 30,0                  | 16,7            | 36,7                 | 53,4                              |
| 65                               | 10 min.           | 25,5                  | 4,5             | 94,5                 | 99,0                              |
|                                  | 12 h.             | 26,5                  | 13,6            | 29,4                 | 37,0                              |
| 175                              | 20 min.           | 70,5                  | 7,3             | 79,9                 | 87,2                              |
|                                  | 12 h.             | 62,5                  | 21,8            | 12,5                 | 34,3                              |
| 175                              | Goudron           |                       |                 |                      |                                   |

**Sous pression réduite :** il faut avoir soin de ne pas utiliser un capillaire trop fin, car il se bouche rapidement par suite du dépôt de cristaux de  $\text{ClNa}$ . On arrête la distillation quand les cristaux de  $\text{ClNa}$  s'accumulent ; on essore à chaud : le solide est une poudre cristalline grisâtre (presque exclusivement  $\text{ClNa}$ ). Après refroidissement prolongé on obtient un dépôt paraissant amorphe, orangé ou marron, formé surtout d'acide Dioxy G.

Dans une *deuxième purification* nous reprenons, à l'ébullition, l'acide Dioxy G par un poids d'eau inférieur (80 g. pour 100 de Dioxy G), en présence de noir animal et de  $\text{SO}_3\text{Na}_2$ . Les mousses sont plus abondantes que dans la première purification. — L'acide Dioxy G essoré, cristallisé, jaune clair, retient de 12 à 20 0/0 d'eau, mais ne renferme plus que 1 à 1,5 0/0 de  $\text{ClNa}$ .

**Remarque.** — Un acide à 47 0/0 renfermait une quantité importante (9 0/0) d'un corps soluble dans l'éther, fondant à  $178^\circ$  (recristallisé, F.  $183^\circ$ ). — Nous l'avions pris au début pour le dihydroxy-1.7-naphtalène (F.  $181^\circ,5$ ) (5). Mais le point de fusion mélangée est  $152^\circ$ . De même ce n'est pas le dihydroxy-2.7-naphtalène (F.  $185^\circ$  à  $190^\circ$ ), car le point de fusion mélangée est  $150^\circ$ . — Faute de quantité suffisante nous n'avons pu encore le déterminer.

## BIBLIOGRAPHIE

(1) Cf. THOMAS, Dictionary of Applied Chemistry, Longmans Green, London, 1928, 4, 482.

(2) D. R. P. F. 4153 ; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. 1891, 2, 274.

(3) Ces matières premières nous ont été fournies par la maison Kuhlmann, à qui nous adressons nos sincères remerciements.

(4) Cf. CARON et RAQUET, *Analyse chimique quantitative*, Vuibert, Paris, 1934, 233.

(5) A. LEMAN, *Ann. Chim.*, 1934, (11), 9, 383.

(Laboratoire de Chimie Organique  
Faculté libre des Sciences de Lille.)



**N° 46. — Sur la préparation du chlorure d'éthylmercure ;  
par MM. G. VITTE et P. MESNARD.**

(30.1.1941.)

Le chlorure d'éthylmercure peut être aisément préparé par action du chlorure de mercure-II sur le mercure diéthylo, lui-même obtenu à partir de l'iodure d'éthyle et de l'amalgame de sodium, suivant une technique signalée par Frankland et Duppa. Dans la présente note se trouvent précisées les diverses manipulations à effectuer, les quantités de réactifs à utiliser, ainsi que les rendements.

Pour préparer le chlorure d'éthylmercure nous nous sommes adressés à deux méthodes : celle de Maynard (1) et celle de Frankland et Duppa (2).

En exposant à la lumière de l'iodure de benzyle et du mercure, Maynard obtint de l'iodure de benzylmercure,  $\text{IHg-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  ; d'après l'auteur l'iodure d'éthylmercure peut être obtenu de la même façon. Nous avons remplacé l'iodure d'éthyle par le chlorure, en opérant d'abord à la lumière ordinaire ; puis nous avons exposé le tube contenant les réactifs à l'action de l'arc électrique.

Dans une autre série d'expériences nous avons utilisé du mercure très divisé, préparé par réduction d'un de ses sels par le formol en présence de carbonate de calcium naissant.

En aucun cas nous n'avons pu obtenir une quantité appréciable de dérivé organomercurique.

Au contraire, la technique de Frankland et Duppa nous a donné des rendements intéressants. Elle consiste à préparer d'abord un dialcylmercure, et à faire réagir sur lui le chlorure de mercure-II. Les auteurs décrivent les manipulations à effectuer pour le dérivé diméthylé ; d'après leur publication, elles sont exactement les mêmes pour le dérivé diéthylo.

Or, les iodures de méthyle et d'éthyle d'une part, les iodures de méthylmercure et d'éthylmercure d'autre part n'ont pas les mêmes propriétés ; il s'ensuit évidemment que les modes de préparation ne seront pas en tous points identiques. De plus les quantités de réactifs nécessaires ne sont pas toujours indiquées, et nous avons dû bien souvent les déterminer par tâtonnement. Enfin on ne trouve aucune précision en ce qui concerne les rendements.

Dans la présente note nous avons voulu, non pas décrire une nouvelle méthode de préparation du chlorure d'éthylmercure, mais simplement préciser les conditions de son obtention suivant la technique de Frankland et Duppa.

*Préparation du mercure-diéthyle.*

On mélange 10 parties d'iodure d'éthyle et une partie d'acétate d'éthyle absolu, dont le rôle n'est pas expliqué, mais qui facilite la

(1) J. L. MAYNARD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 2108.

(2) FRANKLAND et DUPPA, *Lieb. Ann.*, 1864, 130, 103.

réaction. On ajoute de l'amalgame de sodium à 0,2 0/0 en quantité telle que 1,2 atome, soit 27,6 g de sodium réagissent sur une molécule d'iodure d'éthyle. La réaction, fortement exothermique, est effectuée dans un ballon que l'on refroidit dans un bain d'eau à la température ordinaire. Il n'est pas nécessaire que le ballon soit surmonté d'un réfrigérant à reflux, comme dans le cas de l'iodure de méthyle, car, alors que ce dernier bout à 45°, l'iodure d'éthyle, moins volatil, ne bout qu'à 72°. Lorsque la réaction est terminée, le liquide surnageant le mercure ne donne que des traces d'iode par addition d'acide azotique; de plus la température baisse rapidement. On ajoute alors de l'eau distillée, à raison de 400 cm<sup>3</sup> pour 100 g d'iodure d'éthyle mis en expérience. Par distillation au bain d'huile, à la température de 120° (et non de 110° comme on doit le faire pour le mercure-diméthyle, car ce dernier est plus volatil que le dérivé éthylé) le composé organo-mercurique est entraîné avec la vapeur d'eau. Le liquide obtenu est séparé en deux couches; on décante, on élimine l'eau qui constitue la couche supérieure.

66 g d'iodure d'éthyle nous ont fourni 36,6 g de mercure-diéthyle brut, au lieu de 54,7 g comme le prévoit la théorie. Le rendement est donc de 67 0/0.

Le produit brut est purifié par agitation, dans une ampoule à décantation, avec une solution alcoolique d'hydroxyde de potassium à 20 g 0/0, dont on utilise 35 cm<sup>3</sup> pour 100 g. Au cours de cette opération une partie du mercure-diéthyle s'émulsionne, et l'émulsion ne se détruit jamais complètement, de sorte qu'il est impossible d'éviter des pertes. Le produit purifié est recueilli, lavé avec de l'eau distillée. Enfin on le distille; il passe quelques gouttes de liquide à 57°, puis à 80°, mais la majeure partie passe à 159°, point d'ébullition du mercure-diéthyle. Il reste dans le ballon, où a été effectuée la distillation, un résidu liquide jaune, qui, si l'on continue de chauffer, explose et fait place à un globule de mercure. Taylor et Jones (3) ont montré qu'il se forme des hydrocarbures gazeux ou liquides, en majeure partie non saturés.

Nous avons obtenu 17 g de produit pur, ce qui correspond à un rendement de 31 0/0 à partir de l'iodure d'éthyle et de 46,4 0/0 à partir du produit brut.

Les constantes du mercure-diéthyle pur sont les suivantes :

Eb. : 159°     $d_{20}^{25}$  : 2,42346     $n_D^{25}$  : 1,35990

C'est un liquide huileux insoluble dans l'eau, très soluble dans l'éther; sa solubilité dans l'alcool n'est pas précisée dans la littérature; or elle a son importance dans la préparation du chlorure d'éthylmercure. Les déterminations que nous avons effectuées nous ont conduits à admettre qu'à 15° une partie se dissout dans deux parties d'alcool à 95°.

Le mercure-diéthyle est très toxique et doit être manipulé avec précaution.

(3) TAYLOR et JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1111.

*Préparation du chlorure d'éthylmercure.*

On condense le mercure-diéthyle avec le chlorure de mercure-II :



20 g de mercure-diéthyle sont dissous dans 200 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°. On ajoute 120 cm<sup>3</sup> d'une solution de chlorure de mercure-II à 20 g 0/0 également dans l'alcool à 95° (soit 24 g de chlorure), ce qui représente un léger excès par rapport à la quantité calculée d'après l'équation ci-dessus. Dans ces conditions le chlorure d'éthylmercure précipite sous forme de cristaux blancs, que l'on purifie en les délayant dans 3 litres d'eau distillée, puis portant à l'ébullition. Ils se dissolvent ainsi presque intégralement. Les impuretés sont éliminées par filtration à chaud. Par refroidissement il cristallise du chlorure d'éthylmercure pur.

20 g de mercure-diéthyle nous en ont fourni 24 g : le rendement est de 51 0/0.

A partir de l'iodure d'éthyle, le rendement est de 34,4 0/0 si l'on emploie du mercure-diéthyle brut, et de 16 0/0 si l'on emploie le produit purifié.

Les cristaux de chlorure d'éthylmercure fondent à 190°, ils sont sublimables. Ils sont solubles dans l'alcool bouillant, peu solubles dans l'alcool froid et dans l'éther, peu solubles également dans les hydrocarbures, alors que le mercure d'éthyle y est très soluble.

Nous croyons avoir ainsi apporté toutes les précisions nécessaires sur la préparation du mercure diéthyle et du chlorure d'éthylmercure. En opérant comme nous venous de l'indiquer, leur obtention n'offre pas de réelle difficulté, et les rendements sont acceptables.

Laboratoire de Pharmacie de la Faculté de médecine  
et de Pharmacie de Bordeaux.

**N° 47. -- Microrecherche du Gallium;**  
**par M. D. BERTRAND.**

(14.2.1941.)

La recherche de quelques gamma de Gallium, ne peut se faire dans un milieu complexe, par voie spectrographique qu'après élimination au maximum, des sels gênants. Seul l'entraînement par le sulfure d'arsenic, qu'avait préconisé Lecoq de Boisbaudran, permet de faire cette opération sans perte. L'élimination de l'As se fait par calcination à cette température.

Le Gallium a ainsi été trouvé dans diverses terres arables, dans un beryl brésilien, dans des fraises, dans du tabac, dans des huîtres et dans de l'urine humaine, montrant et le degré de généralité d'application de la méthode et l'extrême diffusion de ce métal dans la nature.

Quand on veut rechercher de très petites quantités d'un métal, il vient de suite à l'esprit l'idée d'utiliser la méthode spectrographique

et ceci d'autant plus que Lecoq de Boisbaudran, l'inventeur du Gallium, a découvert ce métal grâce au spectroscope. La sensibilité des raies du Ga est considérable et comme la méthode de l'arc entre charbons est commode, c'est celle que j'ai utilisée. Bardet (1) dit à ce sujet : « Les raies ultimes du Gallium, d'après M. de Gramont, sont situées dans le violet. Mais dans l'ultra-violet ; les raies 2874,24 (cette raie coïncide avec une raie du fer) et 2943,65 permettent de reconnaître un cent millième de Ga dans un zinc ou un Al... » (4033,01 et 4172,05 tous ces chiffres étant ceux du Bureau of Standard américain ; on peut aussi ajouter 2719,66-2659,87 et 2500,18). Les raies ultimes étant par définition les plus sensibles, il semblerait normal de les utiliser ici, mais l'expérience faite à partir de Ga métallique, qui m'avait été obligeamment donné par M. le professeur Pascal (auquel j'adresse ici mes remerciements), m'a prouvé que par suite de la présence d'un fond continu dans le violet et du maximum de sensibilité des plaques que j'utilisais dans la région de 2900 Å, il arrive souvent que les raies ultimes ne soient pas visibles, alors que 2874 et 2943 le sont. Quand le Ga est dilué dans un sel conducteur, il arrive que les raies ultimes ne soient plus masquées par le fond continu de l'arc, ceci parce que le courant électrique passe surtout par le sel fondu ; ce cas n'est nullement général et on ne peut y compter lors d'une analyse. Avec les raies indiquées par Bardet, on peut trouver très facilement 1 gamma de Ga quand ce métal est seul (naturellement la limite inférieure dépend dans une très large mesure des plaques utilisées ainsi que de la luminosité du spectrographe employé). Quand le métal est dilué dans un mélange salin complexe, il n'en est plus ainsi et la limite inférieure de Ga décelable peut très bien n'être plus que de quelques dizaines de gamma. Il devient nécessaire de faire précéder la recherche spectrale d'une série d'opérations destinées à éliminer le maximum de sels gênants, sans perte de Ga.

Lecoq de Boisbaudran dans l'article qu'il fit en 1884 aux Annales de Physique et Chimie, écrit à propos du dosage du Ga (2) : « La liqueur légèrement acide est additionnée d'un excès d'acétate d'ammonium, ainsi que d'une certaine quantité d'acide arsénieux dissous. On fait passer à froid un courant d'H<sub>2</sub>S qui précipite l'arsenic à l'état de sulfure ; ce composé retient le gallium. On lave avec de l'eau chargée d'un peu d'acétate acide d'ammonium et d'hydrogène sulfuré. Le sulfure d'arsenic est ensuite repris par de l'eau régale riche en HCl ; on détruit l'acide nitrique par ébullition. Après avoir redissout l'acide arsénique au moyen de SO<sub>2</sub>, on fait passer l'H<sub>2</sub>S en liqueur chlorhydrique très acide. Le sulfure d'arsenic formé dans ces conditions est exempt de Ga ». Dans le cas qui nous intéresse pour ne pas avoir de pertes, il faut opérer comme suit : le  $p_H$  du liquide doit être tel que les phosphates restent en solution (ceux-ci en précipitant entraînent toujours un peu de Ga) soit entre 3,5 et 4,2 (zone de virage de l'héliantine) en se tenant le plus près possible de 4,2. Naturellement quand il n'y a pas de phosphates il faut opérer comme l'indique Lecoq de Boisbaudran. On laisse reposer 24 heures le précipité d'arsenic (environ 50 mg. d'As pour 100 cm<sup>3</sup> de liquide) et après filtration on recom-

mence l'opération. Les sulfures réunis sont après dessiccation humectés avec de l'acide sulfurique concentré et calcinés à basse température pour éliminer l'As. (Le chlorure de Ga est relativement volatil, mais le sulfate et surtout l'oxyde le sont remarquablement peu). Les cendres sont examinées directement au spectrographe. On peut aussi oxyder les sulfures par de l'acide nitrique concentré et extraire le Gallium au moyen d'acide chlorhydrique normal, mais ce procédé est d'un emploi plus difficile que la calcination. Avec cette technique on peut retrouver un gamma de Ga préalablement ajouté à quelques grammes d'un mélange salin complexe.

Il importe de noter qu'aucun des autres procédés chimiques décrits dans la littérature scientifique, ne m'a permis d'avoir ce résultat; pas même celui de Swift. Je signalerai en passant que le Ga précipite avec le cupferron dans les mêmes conditions que l'aluminium et avec une sensibilité voisine; d'autre part il donne avec le morin une fluorescence verte exactement comme le fait le zinc. Malheureusement ces deux réactions ne peuvent servir à doser le Ga parce que ce métal se retrouve toujours accompagné de Zn et d'Al (dans le cas de recherche de traces, tel que nous venons de le décrire).

La technique indiquée est d'une application très générale et m'a permis de trouver le Ga dans diverses terres, dans un béryl d'origine brésilienne, dans des fraises, dans du tabac, dans des huîtres et enfin dans de l'urine humaine. Dans ce dernier cas il ne s'agit certainement pas d'un accident car le métal envisagé a été retrouvé dans les urines de diverses personnes et à diverses époques de l'année. Ce dernier exemple montre bien l'extraordinaire diffusion de ce métal dans la nature.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BARDET, Atlas de spectres d'arc, Paris, 1926.
- (2) LECOQ CE BOISBAUDRAN, *Annales de Physique et Chimie*, 6<sup>e</sup> série, 1884, 2, 176.

#### N° 48. — Mesures de vitesses d'absorption de l'eau par divers produits desséchants; par M. R. LOISY.

(21.2.41.)

On donne pour six desséchants, les valeurs des vitesses d'absorptions en fonction des quantités d'eau fixées. Les essais portent sur des atmosphères de degré hygrométrique 90 et 9, la vitesse du courant gazeux étant de 11 cm seconde. Dans les premières, la vitesse d'absorption initiale varie entre 17 et 33 g. d'eau fixée par minute et par litre de desséchant. Elle varie entre 1,6 et 5,8 dans les secondes.

Parmi les six produits examinés, le meilleur desséchant semble être le gel de silice sulfurique.

Ces mesures de vitesses d'absorption ont été effectuées avec les produits suivants dont la granulation était comprise entre les tamis 8 et 16 de la série Renard.

*Gel de Silice. A.* — Origine industrielle. Densité apparente 0,57.

*Gel de Silice B.* — Origine industrielle. Densité apparente 0,71.

Les deux gels de silice étaient, avant les mesures, séchés à 130° à poids constant.

*Chlorure de calcium.* — Densité apparente 0,73.

*Charbon imprégné au chlorure de calcium.* — Origine industrielle. Densité apparente 0,61. Composition: 40 parties de  $\text{Cl}_2\text{Ca}$  pour 100 parties de charbon.

Ces deux derniers produits étaient, avant les essais, séchés à 250° à poids constant.

*Ponce sulfurique.* — Ponce contenant 300/0 de son poids d'acide sulfurique pur à 66° B. Densité apparente 0,50. Pour la préparer on introduisait l'acide sulfurique par petites quantités dans la ponce préalablement lavée et séchée, et l'on agitait de manière à bien homogénéiser.

*Gel de Silice sulfurique.* — Gel de Silice A contenant 600/0 de son poids d'acide sulfurique pur à 66° B. Densité apparente 0,89. Préparé comme la ponce sulfurique.

#### CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

On pesait un poids de granulé desséchant égal à  $d \times 3,5 \text{ g.}$  ( $d$  densité apparente). Ce granulé était disposé dans une nacelle constituée par une toile métallique n° 25 soudée sur un anneau de 75 mm. de diamètre intérieur. On s'arrangeait pour que les grains soient dispersés, sur la toile, d'une façon aussi uniforme que possible et pour qu'ils ne se recouvrent pas mutuellement.

On faisait ensuite traverser la nacelle par un courant d'air humide possédant les caractéristiques suivantes.

*Débit* : 1800 litres/heures.

*Température* : 18°.

*Degré hygrométrique.* 90 dans une première série d'essais, 9 dans une seconde.

On suivait, au cours du temps  $t$ , l'augmentation de poids du granulé. On mesurait ainsi la quantité d'eau fixée  $S$  et l'on en déduisait la vitesse d'absorption  $\frac{ds}{dt}$ .

Dans un certain nombre de cas, il est arrivé que, au bout de quelque temps, le desséchant devenait très humide, tandis que le phénomène d'absorption était encore important. On s'est alors trouvé dans l'impossibilité de poursuivre les mesures.

#### Résultats obtenus.

On a consigné dans le tableau I, les vitesses d'absorption initiales ( $s=0$ ), dans le tableau II et sur les courbes I et II, les valeurs des vitesses d'absorption en fonction des quantités d'eau fixées.



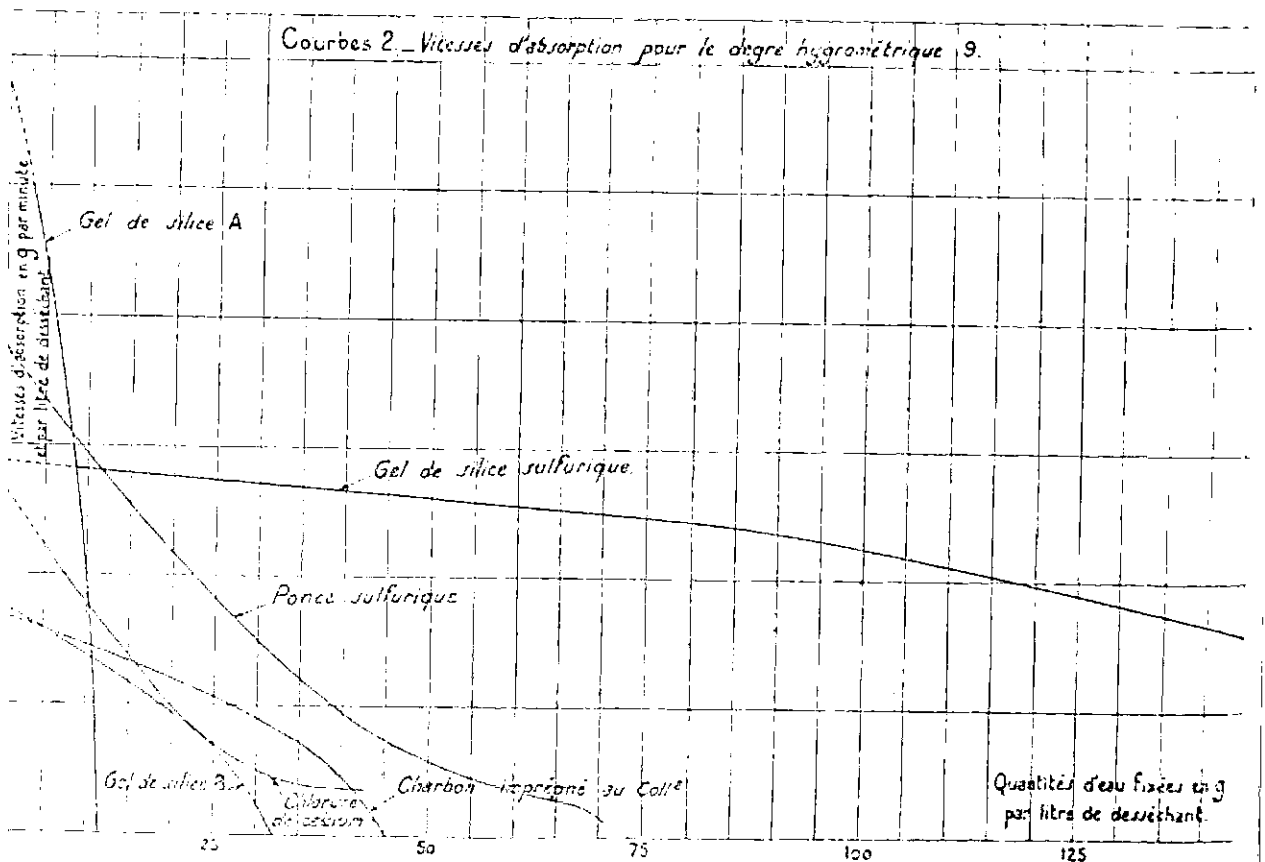
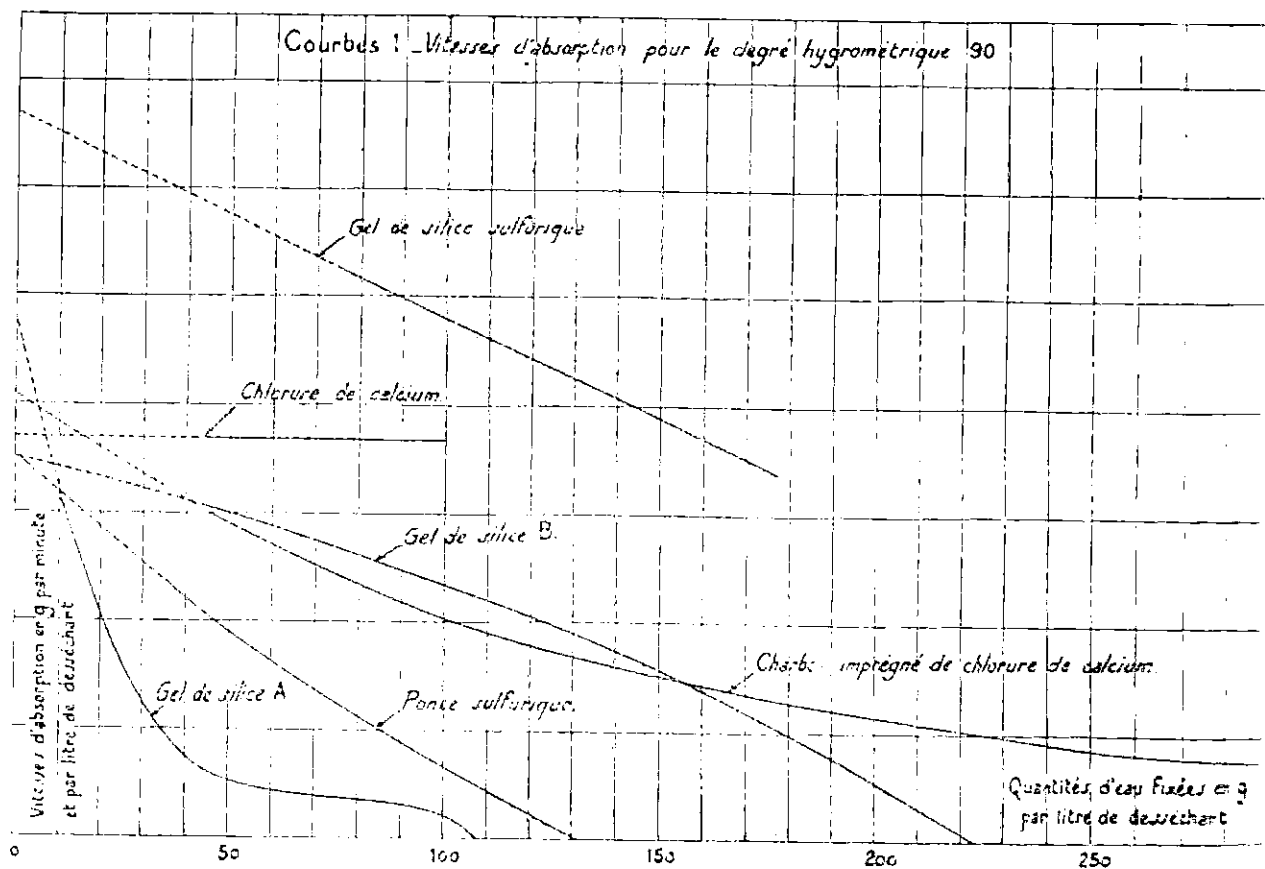




TABLEAU I.

| Nature du desséchant                         | Vitesses d'absorption initiales en gr.<br>par minute et par litre de desséchant<br>pour le degré hygrométrique |     |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
|                                              | 90                                                                                                             | 9   |
| Gel de silice A.....                         | 24                                                                                                             | 5,8 |
| Gel de silice B.....                         | 17,6                                                                                                           | 1,8 |
| Chlorure de calcium.....                     | 18,5                                                                                                           | 2,6 |
| Charbon imprégné de chlorure de calcium..... | 20,5                                                                                                           | 1,6 |
| Ponce sulfurique.....                        | 17,8                                                                                                           | 3,6 |
| Gel de silice sulfurique.....                | 33,4                                                                                                           | 2,9 |

*Conclusions.*

On voit que ces résultats ne mènent pas à des règles simples concernant les caractères des vitesses d'absorption.

Tout ce qu'on peut dire, c'est que les courbes vitesses d'absorption-quantités d'eau fixées ont souvent des trajectoires assez tendues et que la vitesse d'absorption diminue beaucoup, avec le degré hygrométrique.

Enfin, les intéressantes qualités desséchantes du gel de silice sulfurique sont nettement mises en évidence.

#### N° 49. — Effet des actions capillaires sur le point de fusion d'un liquide pur ; par M. R. LOISY.

(22.2.41)

On donne une formule qui permet de calculer l'influence de faibles actions capillaires sur la température de fusion.

En utilisant des formules et une méthode indiquées par Defay (1), nous allons calculer la température d'équilibre d'une sphère solide de rayon  $r$  plongée dans son liquide de fusion maintenu à pression constante.

Le système comporte deux phases et un seul constituant ; les conditions d'équilibre se réduisent aux suivantes :

1° *Condition d'équilibre mécanique :*

$$p_s - p_e = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

$p_s$  pression dans la phase solide  
 $p_e$  — — — — — liquide  
 $\sigma$  tension superficielle

2° *Condition d'équilibre physico-chimique.*

$$\mu_s = \mu_e \quad (2)$$

(1) DEFAY R. Etude thermodynamique de la tension superficielle. Paris, Gauthiers-Villars, 1934, p. 68.

$\mu_3$  et  $\mu_e$  étant les potentiels chimiques de Gibbs dans chacune des phases.

Pour toute transformation élémentaire d'équilibre, nous avons, dans chaque phase, la relation de Gibbs.

$$S_s dT - v_s dp_s + d\mu_s = 0 \quad S_e dT - v_e dp_e + d\mu_e = 0$$

$S_s$  et  $S_e$  étant les entropies rapportées à l'unité de masse  $v_s$  et  $v_e$  étant les volumes spécifiques.

Comme d'après (2)  $d\mu_s = d\mu_e$ , il vient :

$$(S_e - S_s) dT - (v_s dp_s - v_e dp_e) = 0 \quad (3)$$

Si  $L$  désigne la chaleur latente de fusion, nous avons :

$$S_s - S_e = -\frac{L}{T}$$

D'autre part  $dp_s$  est nul puisque  $p_s$  est supposé constant. Nous avons donc d'après (1)  $dp_e = 2 d\left(\frac{\sigma}{r}\right)$ . La formule (3) devient alors :

$$-\frac{L}{T} dT - 2v_e d\left(\frac{\sigma}{r}\right) = 0$$

Cette formule détermine la température d'équilibre  $T$ . Supposons que l'on choisisse  $r$  assez grand pour que  $T$  soit peu différent de  $T_0$ , température de fusion normale, correspondant à une courbe nulle ( $r = \infty$ ). Nous pourrions considérer  $L$  et  $v_s$  comme constants entre  $T$  et  $T_0$ . Nous aurons alors :

$$\log. \frac{T}{T_0} = -\frac{2v_s \sigma}{L r}$$

Dans ce cas,  $T$  sera inférieur à  $T_0$ . Comme il était à prévoir, les actions capillaires abaissent le point de fusion. Il est d'ailleurs extrêmement probable que cette conclusion se maintient même pour  $r$  très petit.

Dans un prochain travail, nous décrirons des expériences montrant que la fusion des liquides fixés sur les corps poreux se fait à une température inférieure au point de fusion normal.

Remarquons enfin que la même formule permet de calculer la température d'équilibre d'une goutte de liquide en présence de sa vapeur maintenue à une pression donnée.

**N° 50. — Note sur le principe d'une méthode d'étude de la porosité (\*); par M. R. LOISY.**

(28.2.1941.)

On sait que lorsqu'on immerge un corps poreux dans du mercure, ses capillaires ne sont pas remplis par le liquide. C'est le principe d'une méthode de détermination du volume intergrain des poudres ou des granulés. Cette particularité du mercure doit être attribuée au fait qu'il ne mouille pas les parois des capillaires. Il faudrait donc, pour faire pénétrer le liquide à l'intérieur de ces derniers, exercer une pression qui serait en raison inverse de leur diamètre. Les pores étant très fins, la pression atmosphérique est beaucoup trop faible pour réaliser cette pénétration. Par contre, on peut penser que, si l'on opérât l'immersion du corps poreux sous une pression élevée, on obtiendrait un remplissage partiel correspondant à la pénétration du mercure dans les pores les plus gros, ce remplissage étant d'autant plus complet que la pression serait plus élevée.

Supposons alors que l'on comprime une masse de mercure dans laquelle on aura immergé un corps poreux. Sous l'effet de la pression, le volume du système variera par suite du remplissage des capillaires et cette variation dépendra de la nature de la porosité du produit immergé.

On pourra donc tracer une courbe pression-volume qui sera vraisemblablement susceptible de fournir des renseignements intéressants sur la nature de cette porosité et sur les relations qui peuvent la lier aux propriétés absorbantes ou catalytiques.

Pour la construction de ces courbes, il suffirait d'utiliser un appareil analogue à ceux qui ont été imaginés pour l'étude de la compressibilité du mercure, étude qui a été effectuée jusqu'à une pression d'au moins 10.000 atmosphères.

Or, dans le cas des charbons actifs par exemple, il faut une pression de 0,01 atmosphère environ pour faire pénétrer le mercure dans un trou de 1 mm. de diamètre. Théoriquement, une pression de 10.000 atmosphères pourrait donc faire entrer le liquide dans des capillaires d'un diamètre  $10^6$  fois plus faible, soit 10 angströms, c'est-à-dire une dimension voisine de celle des molécules. En opérant de 0 à 10.000 atmosphères, on pourrait donc explorer presque toute la gamme des porosités possibles.

(\*) Pli cacheté n° 816 (1<sup>er</sup> Avril 1940).

**N° 51. — Recherche d'un point de transformation des charbons actifs humides entre les limites de la température ambiante; par M. R. LOISY.**

(28.2.1941.)

Par des mesures thermométriques, effectuées sur le phénomène calorifique qui accompagne l'immersion de charbon humide dans l'alcool, on a cherché à mettre en évidence l'existence d'un point de transformation des charbons humides entre  $+30^{\circ}$  et  $-15^{\circ}$ . Les résultats ont été négatifs.

On peut envisager, au voisinage de  $0^{\circ}$  par exemple, la possibilité de l'existence d'un point de transformation des charbons humides pour lequel diverses propriétés de ces produits subiraient une variation brusque.

L'objet de cette note est la recherche d'un tel point entre les températures de  $30^{\circ}$  et  $-15^{\circ}$  qui limitent sensiblement, dans nos régions, la température ambiante.

*Charbons étudiés.*

On a mis en œuvre 3 charbons de noix de coco d'origine industrielle, préparés par activation à la vapeur d'eau. Ces produits désignés par I, II, III avaient les degrés d'activation suivant : faible pour le premier, moyen pour le second, fort pour le troisième.

Ils ont été amenés pour l'étude à leur humidité d'équilibre, à  $18^{\circ}$  dans une atmosphère de degré hygrométrique 90, cette humidité correspondant à des conditions d'utilisation fréquemment réalisées.

Ces humidités sont les suivantes :

|                  |          |                             |
|------------------|----------|-----------------------------|
| Charbon I.....   | 21,5 0/0 | du poids du charbon humide. |
| Charbon II.....  | 30,6 0/0 | — — —                       |
| Charbon III..... | 34,4 0/0 | — — —                       |

*Nature des essais.*

Dans une masse donnée d'alcool à  $95^{\circ}$ , de température initiale bien déterminée, on immerge une masse donnée de charbon humide portée à une température comprise entre  $+30^{\circ}$  et  $-15^{\circ}$ . La température de l'alcool varie. On trace la courbe de cette variation de température en fonction de la température initiale du charbon humide. L'existence d'un point singulier dans cette courbe correspondrait à l'existence d'un point de transformation pour le charbon.

### Mode opératoire.

Dans un thermostat maintenu à  $25^{\circ}$  au  $1/10$  de degré, on plonge un vase Dewar dans lequel on introduit  $100\text{ cm}^3$  d'alcool à  $95^{\circ}$ .

Dans un autre Dewar, contenant un bain thermostatique convenable, on plonge un tube contenant 5 g. du charbon humide à étudier. Dans le charbon et dans le bain thermostatique sont disposés 2 thermomètres au  $1/5$  de degré. On laisse le charbon dans le Dewar jusqu'à ce que les 2 thermomètres donnent la même indication et on l'y maintient encore  $1/2$  heure.

On amène alors, à  $0,01^{\circ}$  près, la température de l'alcool à une valeur très voisine de  $25^{\circ}$  et qui est la même pour toutes les expériences. Puis, on verse rapidement le charbon dans l'alcool. On agite de temps à autres. et, après une demie-heure, on lit la variation de température au moyen d'un thermomètre permettant d'apprécier le  $1/100$  de degré.

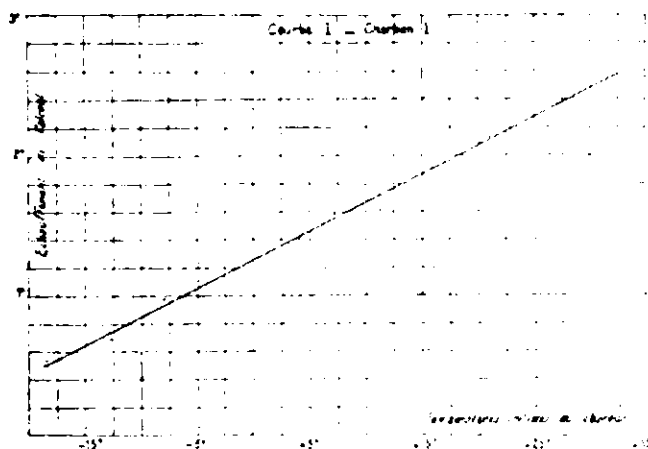
Dans tous les essais, sauf un, la variation de la température s'est trouvée être une élévation.

### Résultats obtenus.

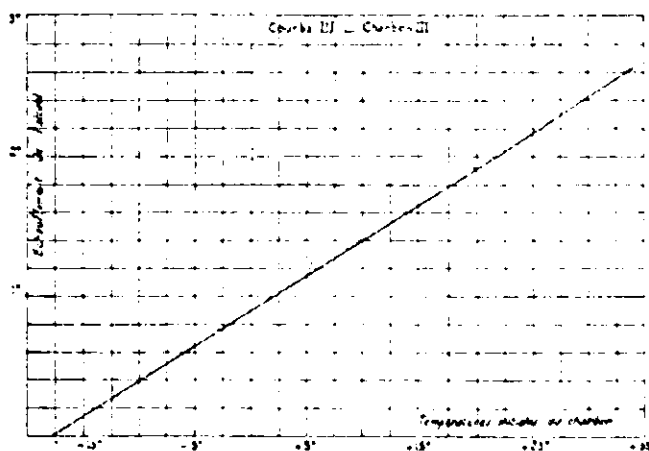
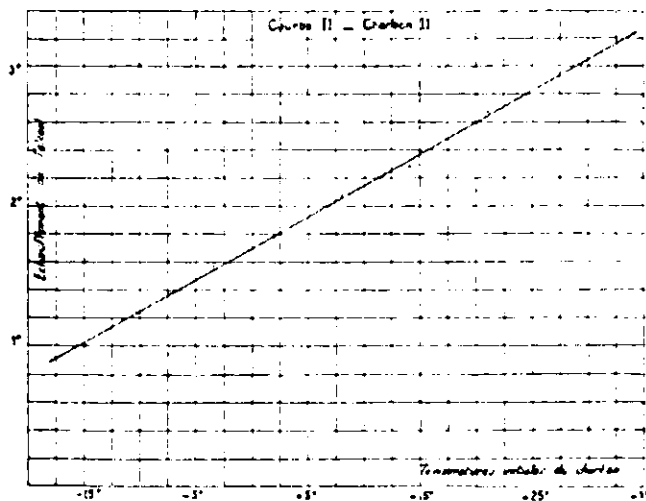
Ils sont consignés dans le tableau suivant :

| Charbon I                             |                             | Charbon II                            |                             | Charbon III                           |                             |
|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Température<br>initiale<br>du charbon | Echauffement<br>de l'alcool | Température<br>initiale<br>du charbon | Echauffement<br>de l'alcool | Température<br>initiale<br>du charbon | Echauffement<br>de l'alcool |
| 33,2                                  | 2,58                        | 31,2                                  | 1,61                        | 31,5                                  | 2,45                        |
| 26,4                                  | 2,29                        | 26,5                                  | 1,42                        | 25,8                                  | 2,19                        |
| 21,0                                  | 2,14                        | 21,2                                  | 1,34                        | 19,8                                  | 1,92                        |
| 16,1                                  | 1,92                        | 14,2                                  | 1,14                        | 13,8                                  | 1,51                        |
| 11,2                                  | 1,62                        | 8,2                                   | 1,04                        | 8,5                                   | 1,35                        |
| 7,2                                   | 1,58                        | 2,0                                   | 0,88                        | 3                                     | 1,00                        |
| 0,8                                   | 1,25                        | — 3,5                                 | 0,79                        | — 3,2                                 | 0,70                        |
| — 5,0                                 | 0,98                        | — 10,5                                | 0,62                        | — 7,5                                 | 0,60                        |
| — 8,2                                 | 0,97                        | — 17,0                                | 0,47                        | — 12,5                                | 0,34                        |
| — 12,8                                | 0,67                        |                                       |                             | — 17,5                                | — 0,05                      |
| — 18,5                                | 0,53                        |                                       |                             |                                       |                             |

Ces chiffres permettent de construire les courbes I, II, III. On



voit que, dans tous les cas, les points se groupent autour d'une ligne droite et qu'on ne peut mettre en évidence aucun point singulier. On ne peut donc pas conclure à l'existence, entre  $+ 30^{\circ}$  et  $- 15^{\circ}$ , d'un point de transformation pour les charbons humides.



**N° 52. — Sur la conservation des charbons actifs humides en présence d'oxygène ; par M. R. LOISY.**

(28.2.1941.)

Une observation sur l'oxydabilité des charbons actifs humides conduit à examiner l'action de l'oxygène sur leurs propriétés absorbantes vis-à-vis de la chloropicrine.

On trouve que les charbons humides soumis à l'action d'un courant d'air subissent, par suite de l'action de l'oxygène, une baisse de leur efficacité vis-à-vis de la chloropicrine. Cette baisse survient beaucoup plus rapidement lorsque l'on conserve les charbons dans une atmosphère d'oxygène à la température de  $60^{\circ}$ .

Des mesures relatives de chaleurs de mouillage montrent que l'oxygène rend le charbon plus avide d'eau et moins avide de chloropicrine, ce qui peut expliquer les baisses de durées d'efficacité.

(\*) Pli cacheté n° 817, 1<sup>er</sup> avril 1940.

Quand on enferme dans un récipient tenant le vide, un charbon à son humidité d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 90 à la température de 18° (1), on constate que la pression baisse peu à peu à l'intérieur du récipient. Si l'on analyse, l'équilibre étant atteint, les gaz restant dans le récipient, on constate la disparition de l'oxygène et la présence de gaz carbonique.

Il y a donc eu, semble-t-il, oxydation du charbon.

Avec du charbon sec, on ne constate aucune absorption sensible d'oxygène.

On a alors été amené à examiner l'influence de cette oxydation sur les propriétés absorbantes des charbons actifs vis-à-vis de la chloropicrine.

### *Charbons utilisés,*

On a utilisé 4 charbons actifs d'origine industrielle désignés par I, II, III, IV.

Les 3 premiers sont des charbons de noix de coco activés à la vapeur d'eau. Leur degré d'activation est : faible pour le I, moyen pour le II, fort pour le III.

Le charbon IV a subi un traitement au chlorure de zinc avant d'être activé également à la vapeur d'eau.

Leurs humidités H sont les suivantes :

|                 |          |          |            |        |
|-----------------|----------|----------|------------|--------|
| Pour le I ..... | 24,5 0/0 | du poids | du charbon | humide |
| — II .....      | 30,6 0/0 | —        | —          | —      |
| — III .....     | 34,4 0/0 | —        | —          | —      |
| — IV .....      | 31,4 0/0 | —        | —          | —      |

Leur granulation était comprise entre les tamis 8 et 16 de la série de Renard.

### *Mode d'estimation des propriétés absorbantes des charbons vis-à-vis de la chloropicrine.*

Pour estimer les propriétés absorbantes des charbons actifs vis-à-vis de la chloropicrine, on a utilisé la méthode suivante qui est fréquemment employée.

On amène le charbon à étudier à l'humidité H. Un volume de 250 cm<sup>3</sup> de charbon ainsi humidifié est tassé, dans un tube cylindrique de 86 mm de diamètre, entre deux tôles perforées disposées perpendiculairement à l'axe du tube, le tassement étant maintenu au moyen d'un ressort. On fait traverser ce charbon par un courant d'air chargé de chloropicrine possédant les caractéristiques suivantes :

Débit 1800 litres-heure.

Température : 18°.

Degré hygrométrique : 90.

Concentration en chloropicrine : 5 mg par litre.

(1) Cette humidité correspond à des conditions d'utilisation fréquemment réalisées. On la désignera dans la suite par H pour alléger l'exposition.

La présence de la chloropicrine dans le courant d'air qui a traversé le charbon est décelée après pyrogénéation par un papier réactif Harisson (papier imprégné de diphénylamine et de diméthylaminobenzaldéhyde).

L'intervalle de temps qui sépare le commencement de l'essai du virage du réactif (durée d'efficacité) définit la valeur absorbante du charbon vis-à-vis de la chloropicrine.

### *Effets de l'action de l'oxygène sur les durées d'efficacité.*

Pour effectuer cette étude, on a mis en conservation des charbons actifs humides, d'une part, dans un courant d'air, à la température ambiante, et, d'autre part, dans une atmosphère d'oxygène à 60°. Il importait alors de s'assurer que les mêmes charbons, conservés, pendant des durées au moins aussi longues, en vase clos, en dehors de toute action de l'oxygène n'étaient pas susceptibles de subir une transformation spontanée ayant pour effet de modifier les durées d'efficacité.

Pour cela, on a tout d'abord vérifié que ces charbons à l'humidité II pouvaient être conservés pendant 2 mois, en vase clos, à la température ambiante sans qu'on observe de changements sensibles dans les durées d'efficacité. Puis, on a procédé, à l'essai suivants : des échantillons secs des charbons ont été mis en atmosphère d'azote, et, en opérant en l'absence d'oxygène, on les a porté à leur humidité H. Les ballons contenant ces charbons ont été ensuite scellés et maintenus à la température de 60° pendant 3 mois. Les durées d'efficacité, mesurées à ce moment, se sont montrées les mêmes que les durées initiales.

### *Effets de l'oxygène atmosphérique.*

On fait traverser un échantillon de chacun des charbons I, II, III, IV, préalablement amenés à leurs humidités H, par un courant d'air de degré hygrométrique 90. de manière à renouveler constamment l'air baignant les grains.

Les effets de l'oxygène se trouvent ainsi étudiés dans des conditions d'utilisation des charbons actifs industriels.

On effectue, au cours du temps, des prélèvements sur ces échantillons et l'on détermine sur ces prélèvements les durées d'efficacité.

Les résultats suivants ont été obtenus :

TABLEAU I.

| Nature<br>des charbons | Durées d'efficacité à la chloropicrine en minutes |               |              |              |
|------------------------|---------------------------------------------------|---------------|--------------|--------------|
|                        | Initialement                                      | Après 7 jours | Après 1 mois | Après 2 mois |
| I.....                 | 48                                                | 20            | 20           | 18           |
| II.....                | 53                                                | 41            | 25           | 28           |
| III.....               | 55                                                | 35            | 25           | 27           |
| IV.....                | 59                                                | 35            | 28           | 27           |

On voit que, après 7 jours, il y a déjà une baisse nette sur les durées d'efficacité, surtout pour les charbons I et III. Après 1 mois, cette



baisse s'est encore accentuée mais les durées d'efficacité semblent alors se stabiliser.

### *Effets de l'oxygène pur à 60°.*

Cette transformation du charbon actif dans un courant d'air est assez lente. D'un point de vue pratique, il pourrait y avoir avantage à l'accélérer pour se rendre compte rapidement des possibilités de résistance d'un charbon actif à l'oxygène. On a donc été amené à effectuer une conservation des charbons actifs dans l'oxygène à une température supérieure à la température ambiante, soit 60°.

Pour cela, un flacon, rempli de charbon à son humidité H, est disposé dans une étuve. Il est fermé avec un bouchon portant un tube semicapillaire de diamètre intérieur d'environ 1 mm., chiffre suffisamment faible pour éviter toute distillation de l'eau du charbon à l'extérieur du flacon au cours du chauffage qu'il subira. Ce tube est relié à un gazomètre rempli d'oxygène par l'intermédiaire d'un robinet à 3 voies.

Par ce robinet, on fait, à la trompe à eau, le vide dans le flacon de charbon puis on laisse rentrer l'oxygène. Toutes ces opérations sont effectuées à la température ambiante. On porte l'étuve à 60° et, pendant toute la durée de la conservation, on maintient la communication entre le gazomètre et le flacon.

Deux séries d'essais ont été faites. Les premiers ont été arrêtés au bout de 3 jours, les seconds au bout de 7 jours. Les mesures d'efficacité ont donné les résultats suivants :

TABLEAU II.

| Nature<br>des charbons | Durées d'efficacité à la chloropicrine en minutes |               |               |
|------------------------|---------------------------------------------------|---------------|---------------|
|                        | Initialement                                      | Après 3 jours | Après 7 jours |
| I.....                 | 48                                                | 20            | 16            |
| II.....                | 53                                                | 25            | 23            |
| III.....               | 55                                                | 30            | 17            |
| IV.....                | 39                                                | 32            | 20            |

On voit donc que, après 3 jours, les baisses d'efficacité sont sensiblement les mêmes qu'après un mois, dans le cas de la conservation en courant d'air.

Par contre, les efficacités continuent à baisser et atteignent, après 7 jours, des valeurs inférieures aux chiffres auxquels elles semblent se stabiliser dans le cas de la conservation en courant d'air.

### *Mesures relatives de chaleurs de mouillage.*

En vue d'essayer d'expliquer les baisses de durées d'efficacité dues à l'action de l'oxygène, on a effectué, pour l'eau et la chloropicrine, des mesures du rapport des chaleurs de mouillage des charbons soumis à l'action de l'oxygène aux chaleurs de mouillage des charbons initiaux.

Les charbons traités, par l'oxygène utilisés dans ces mesures étaient les charbons conservés 2 mois en courant d'air et les charbons conservés 7 jours dans l'oxygène à 60°.

Les mesures étaient effectuées sur les charbons préalablement séchés à 110°, à poids constant. On constatait alors que les charbons soumis à l'action de l'oxygène perdaient, aux erreurs d'expérience près, la totalité de leur eau.

Les valeurs de ces rapports de chaleur de mouillage sont consignées dans le tableau suivant :

TABLEAU III.

| Nature<br>des charbons | Valeurs relatives des chaleurs<br>de mouillage par la chloropicrine |                                         | Valeurs relatives des chaleurs<br>de mouillage par l'eau |                                         |
|------------------------|---------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                        | Charbons<br>conservés<br>en courant d'air                           | Charbons<br>conservés<br>dans l'oxygène | Charbons<br>conservés<br>en courant d'air                | Charbons<br>conservés<br>dans l'oxygène |
| I.....                 | 1,26                                                                | 1,18                                    | 0,95                                                     | 0,85                                    |
| II.....                | 1,17                                                                | 1,36                                    | 0,86                                                     | 0,90                                    |
| III.....               | 1,36                                                                | 1,42                                    | 0,93                                                     | 0,84                                    |
| IV.....                | 1,22                                                                | 1,38                                    | 0,92                                                     | 0,90                                    |

Il apparaît donc que l'action de l'oxygène a eu pour effet de rendre les produits séchés plus avides d'eau et moins avides de chloropicrine. Si l'on ajoute à cela que l'absorption de la chloropicrine par les charbons actifs humides s'accompagne d'un déplacement de l'eau, on conçoit que les durées d'efficacité puissent se trouver abaissées pour les charbons soumis à l'action de l'oxygène.

#### N° 53. — Sur la fusion de l'eau et du benzène fixés sur deux corps poreux; par M. R. LOISY.

(28.2.1941.)

L'étude de l'échauffement de masses de granules poreux, imprégnés d'eau ou de benzène semble indiquer que la fusion de l'imprégnant ne se produit pas, comme à l'état libre, à point fixe. Elle se termine bien au point de fusion normal, mais elle commence à une température légèrement inférieure.

Nous donnons dans ce travail les résultats de quelques essais entrepris en vue de préciser les caractères de la fusion du benzène et de l'eau imprégnant de la ponce ou de la chamotte (produit alumineux synthétique d'origine industrielle).

#### *Nature des produits utilisés.*

La ponce et la chamotte employées présentaient les caractéristiques suivantes :

(\*) Pli cacheté n° 827, 26 juin 1940.

a) *Granulations*. — Comprise entre les tamis 8 et 16 de la série de Renard.

b) *Densité apparente*. — 0,30 pour le ponce, 1,15 pour la chamotte.

c) *Porosité*. — Cette grandeur a été déterminée en immergeant dans de l'eau bouillante une quantité pesée du corps poreux disposée dans une nacelle de toile métallique. Après une heure, on laissait refroidir, on centrifugeait, et on déterminait par pesée la quantité d'eau fixée. On obtenait ainsi le volume total des pores, qui s'est trouvé être par 100 g. de produit, de 32 cm<sup>3</sup> pour la ponce et de 15 cm<sup>3</sup> pour la chamotte.

L'eau utilisée avait été préalablement distillée, et le benzène, purifié par cristallisation fractionnée.

On a vérifié que ces deux liquides fondaient entièrement en un dixième de degré et qu'ils n'exerçaient, sur la substance des deux corps poreux, aucune action dissolvante susceptible de perturber la fusion.

#### *Imprégnation des corps poreux.*

On dispose, dans un col droit bouché, 100 g du produit poreux. On introduit par petites quantités un peu plus de 10 cm<sup>3</sup> de liquide, dans le cas de la chamotte, et de 20 cm<sup>3</sup>, dans le cas de la ponce. Après chaque addition, on agite le flacon de manière à assurer une répartition du liquide aussi uniforme que possible. On fait alors le vide dans le flacon, en agitant de manière à favoriser la pénétration du liquide et à enlever l'excès sur 10 ou 20 cm<sup>3</sup>. Par des pesées, on s'assure que cet excès a bien été enlevé. On agite ensuite de manière à bien homogénéiser.

#### *Mode opératoire pour l'étude du phénomène de fusion.*

Un tube de verre de 30 mm de diamètre intérieur (*fig. 1*) est bouché à ses deux extrémités par deux bouchons qui limitent ainsi

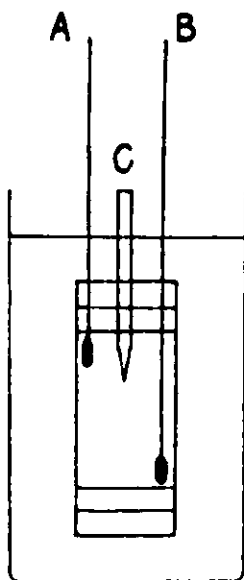


*Fig. 1*

une chambre de 60 mm. de longueur. L'un de ces bouchons est plein. L'autre est traversé par 2 thermomètres A et B et par un tube de verre C. Ces thermomètres permettent d'apprécier le  $1/10$  de degré. Leurs réservoirs, d'une longueur de 12 mm. environ, sont disposés de manière à permettre de déterminer la température aux deux extrémités de la chambre. On enlève le bouchon plein et on remplit le tube aux  $3/4$  avec le granulé imprégné. On introduit l'ensemble de l'appareil dans une conserve et on le noie dans du coton. Puis, on porte le tout dans un frigidaire à  $-15^{\circ}$  où, par suite du calorifuge, le granulé se refroidit assez lentement pour qu'on n'observe pas sensiblement de condensation du liquide imprégnant sur la paroi de verre de la chambre.

Au moyen d'un robinet à 3 voies (*fig. 2*), on fait, par le tube C,

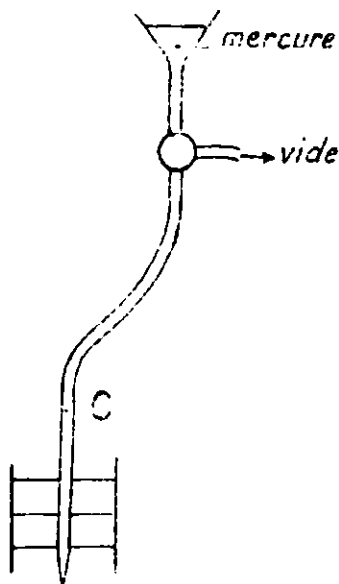


*Fig. 2*

un vide partiel dans la chambre et on la remplit de mercure aux  $3/4$ .

Le tube C porte, à sa partie inférieure, un effilement qui interdit le passage du granulé. Ce dernier étant suffisamment refroidi, il n'y a pas, au cours de cette opération, de volatilisation du liquide imprégnant.

On bouche le tube C et on porte à nouveau l'appareil dans le frigidaire jusqu'à ce que les deux thermomètres marquent  $-15^{\circ}$ .

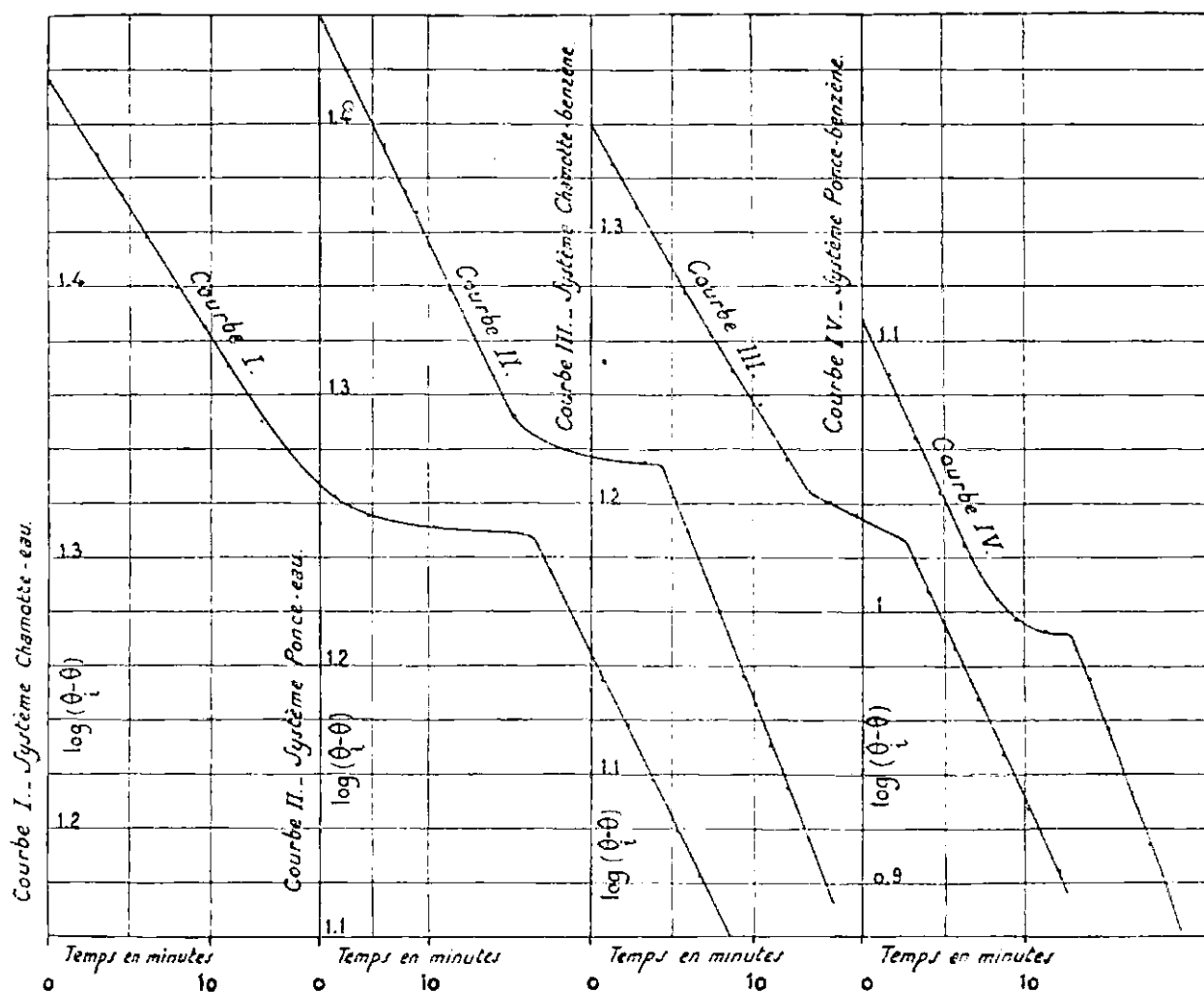
On le dispose ensuite dans une pièce où la température ambiante, voisine de  $18^{\circ}$ , ne subit que des variations faibles et très lentes au cours du temps. La température, à l'intérieur de la chambre, commence à monter.

On agite l'appareil de temps à autre pour provoquer des mouvements du mercure qui homogénéiseront la température en tous les points de la masse. On attend quelque temps pour que le phénomène d'échauffement se régularise et l'on commence à noter, au cours du temps, les températures indiquées par les thermomètres A et B. L'isolement thermique a été établi de telle sorte que la montée de la température est assez lente.



Les courbes I, II, III, IV, ont bien cette allure générale. Leurs portions extrêmes sont effectivement rectilignes : le réchauffement suit donc la loi de Newton. Mais les tronçons intermédiaires ne sont pas des parallèles à l'axe des temps. Ce sont des lignes courbes, plus ou moins inclinées sur cet axe, se terminant généralement par une horizontale. A partir d'une température légèrement inférieure à celle du point de fusion normal, le réchauffement ne suit plus la loi de Newton. Il est ralenti, et la cause de ce ralentissement ne peut être qu'une transformation absorbant de la chaleur, c'est-à-dire la fusion du liquide imprégnant.

Cette fusion ne se fait plus à point fixe. On observe un étalement du point de fusion, étalement qui atteint sensiblement les valeurs suivantes :



*Courbe I.* — Système chamotte eau 2°.

*Courbe II.* — Système ponce-eau 0°,6.

*Courbe III.* — Système chamotte-benzène, 0°,6.

*Courbe VI.* — Système ponce-benzène, 0°,4.

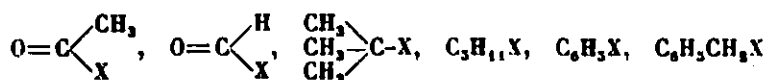
Il faut enfin remarquer que, pour toutes les températures supérieures au point de fusion normal des imprégnants, le réchauffement suit à nouveau la loi de Newton, c'est-à-dire que la fusion est terminée.

On est donc conduit à penser que les actions capillaires qui s'exercent sur le liquide contenu dans les pores ont pour effet d'abaisser son point de fusion, et cela, sans doute, d'autant plus que les pores sont plus fins. On conçoit alors que la fusion se produise dans tout un intervalle de température lorsque le liquide est fixé sur un corps poreux comportant des pores de différentes grosseurs.

**N° 54. — Spectres d'absorption infrarouges des amides. I ;  
par MM. Jean LECOMTE et René FREYMANN.**

(1.9.1940.)

Les spectres d'absorption infrarouges d'une vingtaine d'amides ont été mesurés, pour la première fois, entre les longueurs d'onde de 6 et de 19  $\mu$ . Nous montrons qu'il est possible, parmi les bandes d'absorption, de distinguer celles qui sont attribuables à la fonction amide, et celles qui proviennent du reste de la molécule. En particulier, l'aspect des spectres des amides aromatiques se présente, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, fort différent de celui des amides aliphatiques. Les substitutions ou les ramifications des chaînes se reflètent dans le spectre infrarouge, qui présente ainsi un caractère analytique. Il est possible, dans un nombre important de cas, d'aller plus loin, et d'indiquer les modes de vibration des molécules, qui sont responsables de l'apparition d'une bande d'absorption déterminée. Dans cette analyse, il est indispensable de comparer le spectre des amides, que nous avons mesurés, avec ceux d'autres composés organiques, présentant la même structure carbonée. On trouvera donc également, dans cet article, la comparaison de diverses molécules ayant respectivement les types :



Nous aboutissons, spectroscopiquement parlant, à la conclusion que le groupement amide possède une action voisine de celle du groupement méthyl. D'après nos mesures, les spectres infrarouges des amides apparaissent plus compliqués que les considérations générales permettent de le prévoir. En accord avec les déterminations de l'un de nous et d'autres auteurs dans le proche infrarouge, sans exclure la possibilité de formes tautomères, nous admettons qu'il y a formation d'« associations moléculaires ». Celles-ci se traduisent par des maxima d'absorption différents de ceux des molécules non associées.

*Généralités sur la fonction amide.*

Nous nous proposons, dans ce travail, d'étudier les spectres d'absorption des amides aliphatiques ou aromatiques, dans le domaine spectral compris entre 525 et 1600  $\text{cm}^{-1}$  environ, c'est-à-dire, en gros, entre les longueurs d'onde de 6 et de 19  $\mu$ . Jusqu'à présent, en dehors de l'examen, par l'un de nous, de quelques amides (benzamide, adipamide, succinamide, etc.) dont les spectres sont souvent restés inédits, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude d'ensemble sur la question. Indiquons, sans tarder, que, dans d'autres régions spectrales, plus proches du visible, plusieurs auteurs : Buswell, Rodebush et Roy (1), M. et R. Freymann (2) (3) ont déterminé l'absorption des amides. Le but de ces recherches consistait à étudier la *tautomérie* des amides, et à déterminer quelle formule représentative s'accordait le mieux avec les spectres d'absorption dans le proche infrarouge. Nous aurons à faire usage de ces résultats au cours de la discussion.

Notre région spectrale qui n'avait pas été encore mise à contribution, semble pouvoir fournir d'utiles renseignements d'ordre analytique sur :

1° Les fréquences des bandes d'absorption caractéristiques de la fonction amide ;

2° La manière, dont le radical relié à cette fonction influe sur le spectre (dans le cas d'amides substituées, ce problème se pose d'une manière semblable).

Ce sont les deux points de vue que nous considérerons principalement. Nous aurons à nous aider, au cours de cet exposé, de différentes notions, relatives aux modes de vibration des molécules, sans lesquelles il n'est pas possible de trouver une interprétation des résultats expérimentaux, et, sans lesquelles ceux-ci apparaissent comme des suites incohérentes de chiffres. Nous espérons pouvoir montrer, qu'au contraire, les spectres d'absorption infrarouges des amides peuvent s'interpréter d'une manière fort satisfaisante.

Ce travail était entièrement rédigé en juillet 1939. Sa parution ayant été retardée en raison des circonstances, nous nous sommes bornés à ajouter les références des travaux récents. Dans les tableaux également, dessinés en juillet 1939, sont portés les spectres Raman, tels qu'ils étaient connus à cette époque.

*Technique expérimentale.* — Pour tout ce qui concerne les détails de notre technique expérimentale, nous renvoyons aux publications de l'un de nous (4). Il suffit d'indiquer que les mesures ont été effectuées avec deux spectromètres enregistreurs, portant, l'un un prisme de sel gemme à 60°, et l'autre un prisme de sylvine (synthétique) à 60°. Ces appareils étaient utilisés respectivement entre 6 et 14  $\mu$ , et entre 14 et 19  $\mu$ . Il faut noter, tout de suite, que, par suite de la faible dispersion du sel gemme entre 6 et 8  $\mu$ , les résultats, que nous donnons dans cette région, ne peuvent être considérés que comme provisoires. Il est vraisemblable, qu'avec un appareil plus dispersif (avec un prisme de fluorine par exemple) les positions des maxima seraient mieux fixées, et il est possible



que ceux-ci présentent plusieurs composantes, alors même que nous n'en donnons qu'une seule.

Dans nos conditions expérimentales, les enregistrements se font en une vingtaine de minutes sur un papier photographique sensible, qui enregistre les déplacements du spot d'un galvanomètre, relié à une pile thermoélectrique (qui servait à détecter les radiations). Les avantages, relativement à la méthode des lectures visuelles, de cette manière de procéder, sont actuellement bien établis : rapidité, facilité, précision. C'est seulement par enregistrement que l'on obtient des mesures vraiment comparables entre elles (car il est facile d'éliminer celles au cours desquelles une perturbation s'est produite) et que l'on peut déterminer, sans ambiguïté, l'existence de bandes faibles (qui auraient été attribuées, le plus souvent, avec des mesures visuelles, à des erreurs de lecture).

Les substances, pour la plupart solide, ont été examinées soit sous forme d'une mince couche fondue, entre deux lamelles de sel gemme ou de bromure de potassium, soit sous forme de poudre. Cette dernière technique, un peu plus délicate à appliquer, a néanmoins donné de bons résultats, dans le cas où les amides fondaient à une température élevée ou bien se décomposaient en fondant (5). Il n'a pas été possible de recourir à des solutions, les amides étant peu ou pas solubles dans le sulfure de carbone ou dans le tétrachlorure de carbone, qui représentent les deux seuls solvants utilisables dans notre intervalle spectral. Quelques rares amides sont liquides à la température ordinaire ou bien restent en surfusion ; leur étude est immédiate.

Quel que soit leur état, les amides se présentent, entre 6 et 19  $\mu$ , comme des corps très absorbants : des épaisseurs de liquides ou de solides de l'ordre du centième de mm. sont nettement suffisante pour obtenir un spectre avec de nombreuses bandes. A l'état de poudres, les épaisseurs, qui sont très difficiles à évaluer correctement, semblent se tenir aux environs de quelques microns. Par conséquent, on peut envisager une étude d'amides, même quand on ne dispose que d'une très faible quantité de substance.

### *Résultats.*

Les résultats sont obtenus sous forme de courbes enregistrées, dont les figures 1 et 2 donnent des exemples. Ensuite, nous avons, suivant l'habitude, réuni en des tableaux (fig. 5, 9, 10, 12) les amides répondant à des formules analogues : les maxima ont été représentés, avec l'échelle des fréquences prise comme abscisses, par des traits dont les hauteurs sont sensiblement proportionnelles à l'intensité des différentes bandes. On obtient ainsi une vue d'ensemble ; mais, dans le cas où l'on désirerait avoir des résultats plus précis, on devra recourir aux tableaux de chiffres, que nous donnons à la fin de ce travail.

Nous commencerons par étudier : a) les modes de vibration de la fonction amide, et nous passerons ensuite b) et c) à l'étude des

différents termes en distinguant les amides aliphatiques et les amides aromatiques.

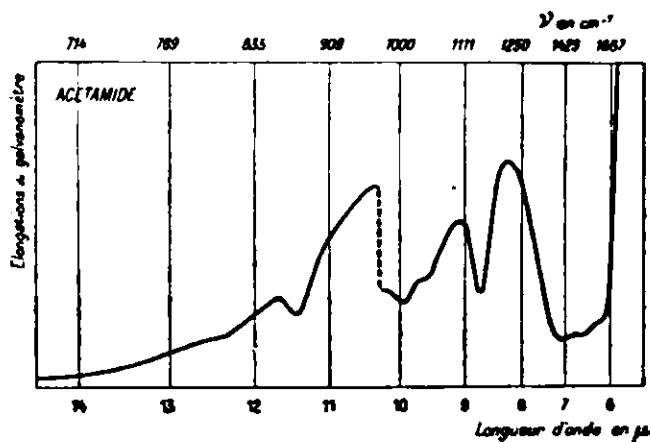


Fig. 1. — Enregistrement du spectre de l'acétamide (en poudre).

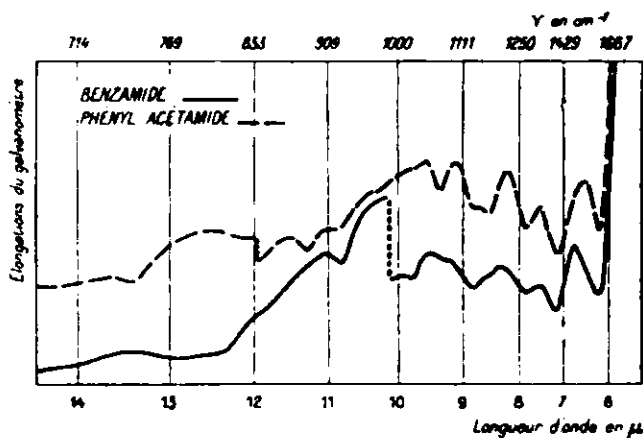


Fig. 2. — Enregistrement des spectres de la benzamide et de la phényl-acétamide (en poudre).

a) **Modes de vibration des amides.** — Suivant la notation classique, nous écrirons le groupement fonctionnel des amides :



Nous allons montrer que l'on peut, en première approximation, indiquer des bandes d'absorption dont les fréquences se retrouvent sensiblement dans les spectres de toutes les amides. Pour arriver à ce résultat, nous étudierons : a) les modes de vibration de ce groupement en considérant, pour commencer, le radical R et le groupement  $NH_2$  comme des masses ponctuelles. Ceci constituera une première approximation. Nous rappellerons ensuite : l'existence des associations moléculaires dans les amides, ( $\beta$ ), et les complications dans le spectre infrarouge moyen, dues à la présence de ces associations ( $\gamma$ ).

a) **VIBRATIONS DU MODÈLE EN Y « A QUATRE MASSES ».** — Un tel modèle possède six modes de vibration distincts, tous actifs dans l'absorption et dans la diffusion. Par analogie avec d'autres composés, nous admettrons que le groupement amide possède une

• structure en Y ». Dans cette hypothèse, nous avons représenté, dans la figure 3, les modes de vibration. Ceux-ci ne seraient pas

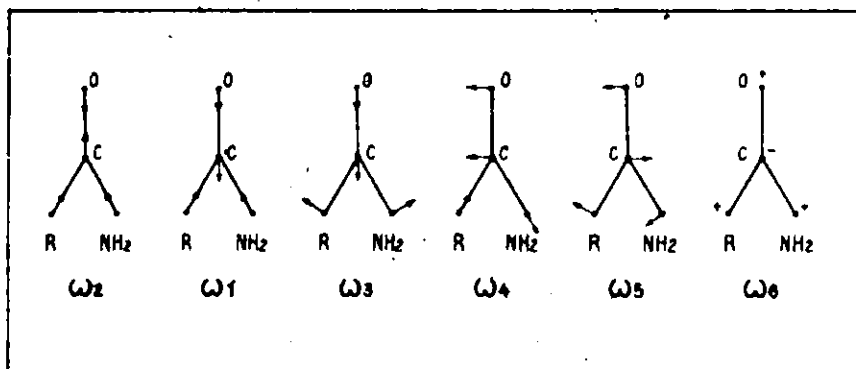


Fig. 3. — Modes de vibration d'une molécule en Y du type  $R-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ .

modifiés s'il s'agissait d'une structure avec des angles de valence un peu différents. (La structure linéaire, qui ne s'accorde pas avec la présence du groupement  $C=O$  au milieu de la formule, étant exclue).

Suivant une méthode qui a été souvent employée, en particulier par l'un de nous (4), pour identifier les modes de vibration avec les fréquences observées, nous avons recherché des composés simples, répondant à la formule  $CH_3.CO.R$ . Nous avons ainsi pris successivement  $R=H$  (aldéhyde éthylique,  $NH_2$  (acétamide),  $CH_3$  (acétone),  $Cl$  (chlorure d'acétyl). Nous rappellerons que les groupements  $CH_3$  et  $NH_2$  apparaissent, en première approximation, équivalents, dans notre région spectrale, ce qui nous a permis de joindre l'urée et la thio-urée. La figure 4 (d'après Kohlrausch ; complétée pour l'infrarouge par les mesures de l'un de nous) donne les spectres infrarouges que nous avons déterminés et les spectres Raman obtenus par d'autres auteurs (13 à 16).

On constate qu'il existe des régularités remarquables. Des bandes se déplacent régulièrement vers de plus basses fréquences, à mesure que le poids du radical  $R$  augmente (le même phénomène est visible en remplaçant, dans l'urée, l'oxygène par le soufre). Il semble logique d'attribuer chaque suite de bandes à un mode de vibration déterminé.

Des études, faites sur d'autres substances, indiquent que les modes de vibrations  $\omega_3, \omega_5, \omega_6$  doivent posséder des fréquences beaucoup plus basses que  $\omega_1, \omega_2, \omega_4$ . Les raies Raman, correspondant à  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ , sont polarisées, et celles qui ont trait à  $\omega_4, \omega_5, \omega_6$  sont dépolarisées.

C'est ce qui a permis de définir les attributions du spectre de l'acétone (voir Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, *Ergänzungsband*, 1938, p. 134 et 141). Nous pensons, d'ailleurs, que l'on peut compléter la classification par l'identification de  $\omega_6$ . A partir de ce point, et en ayant égard aux attributions qui ont été faites par l'un de nous, en collaboration avec H. Gerding (6), pour l'aldéhyde

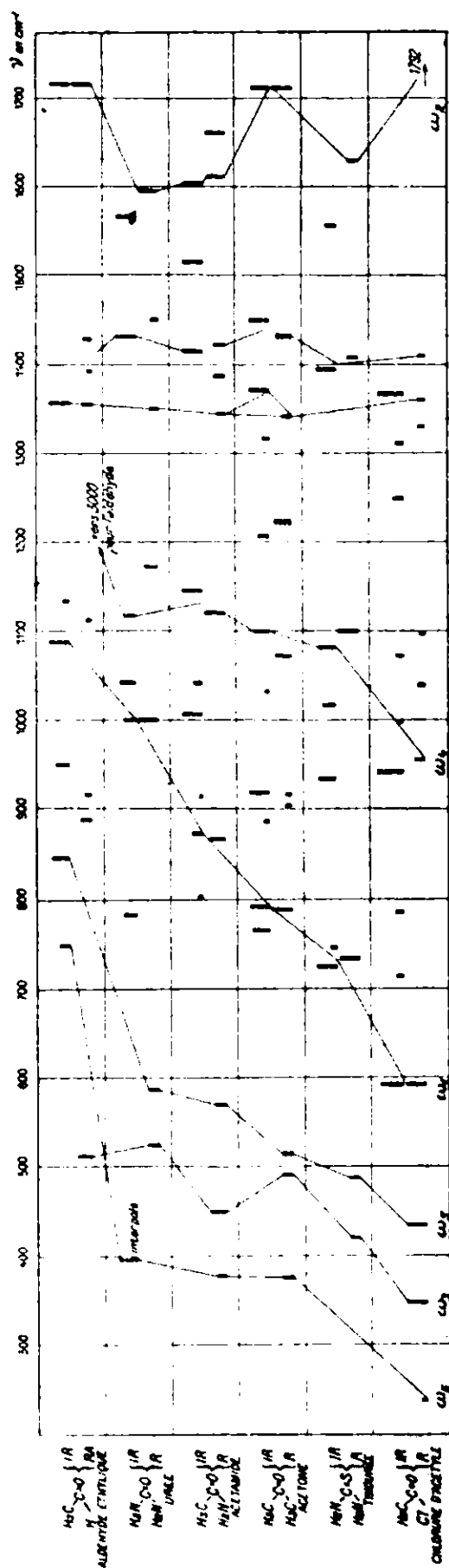


Fig. 4. — Tableau des bandes infrarouges (suivant Lecomte) et des raies Raman (suivant Kohlrausch et ses collaborateurs) de composés de structure  $\text{CH}_3\text{-CO-X}$ .

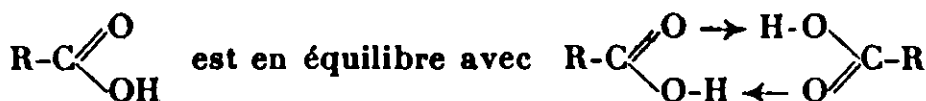
éthylque, on trouve que les modes de vibration de l'acétamide possèdent les fréquences suivantes :

|         |         |         |         |         |                                     |
|---------|---------|---------|---------|---------|-------------------------------------|
| $\nu_2$ | $\nu_3$ | $\nu_3$ | $\nu_1$ | $\nu_2$ | $\nu_2$                             |
| 377     | 448     | 566     | 870     | 1120    | entre 1600 et 1700 $\text{cm}^{-1}$ |

Lorsqu'à la place de l'acétamide, nous considérerons une autre amide, les bandes d'absorption, qui possèdent des fréquences voisines de celles que nous venons de donner, pourront être attribuées au groupement fonctionnel amide. Il faut seulement tenir compte de ce que la vibration symétrique  $\nu_1$  est beaucoup plus sensible à l'influence du radical R que les vibrations antisymétriques  $\nu_3$  et  $\nu_2$ , par exemple. Les écarts à partir des nombres donnés ci-dessus seront plus grands, dans le premier cas, que dans les deux autres.

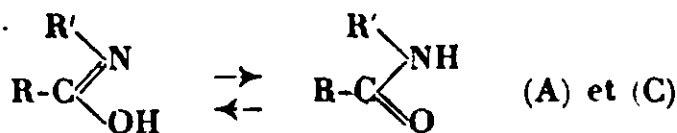
β) EXISTENCE DES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES DANS LES AMIDES. — Bien que ce ne soit pas le but essentiel de la présente étude, nous ne pouvons passer sous silence l'existence des associations moléculaires des amides et leur répercussion sur les spectres. Pour un exposé détaillé de cette question, on se reportera d'ailleurs à l'important travail de Sannié et Poreuski (7) ou à celui de l'un de nous et M<sup>me</sup> Freymann (2, 3).

Rappelons, tout d'abord, que de nombreux travaux sur les spectres infrarouges et Raman ont montré l'existence d'associations moléculaires dans les acides aliphatiques saturés :

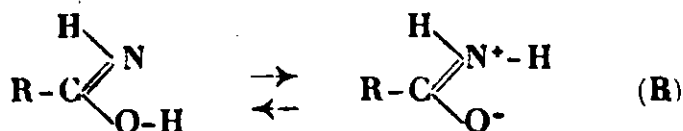


Les molécules d'acide sont donc associées deux par deux, ces associations se détruisant d'ailleurs par élévation de la température ou par dilution.

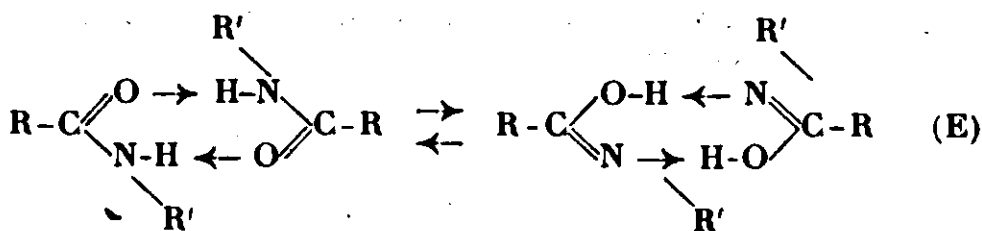
En ce qui concerne les amides, il était classique d'admettre les formules tautomères :



Mais les données expérimentales (Raman et proche infrarouge) ont conduit à modifier ce point de vue en le précisant. C'est ainsi que Sannié et Poremski (7) sont en accord avec Ananthakrishnan (14) pour admettre l'existence de formes excitées :

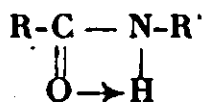


En outre, les travaux dans le proche infrarouge (1) ont conduit, par comparaison des amides avec les acides, à admettre également l'existence d'associations du type suivant :

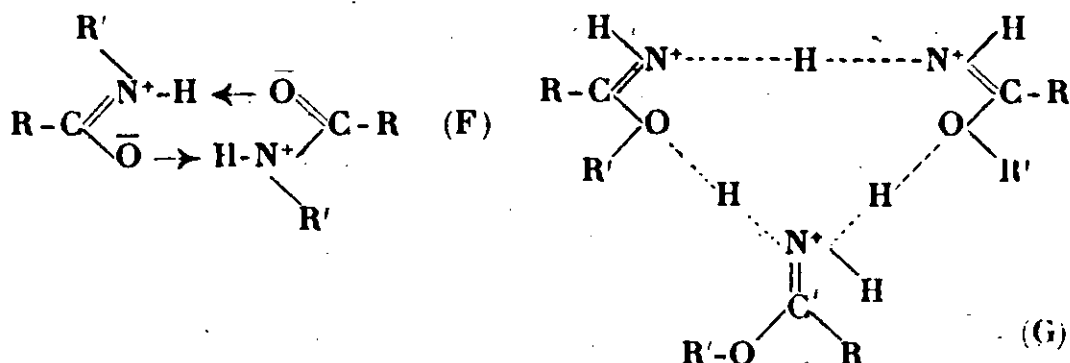


Il peut, à notre sens, y avoir résonance plus ou moins complète entre les valences des atomes d'oxygène et d'azote de la fonction amide, attachés au même atome de carbone.

Ce dernier schéma de Buswell, Rodebush et Roy (1) nous semble préférable à la liaison intramoléculaire :

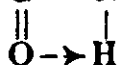


que l'un de nous avait invoqué précédemment (2). La forme (E) pourrait d'ailleurs, suivant Sannié et Poremski (7), être en résonance avec la forme excitée (F) et même, en solution aqueuse, avec le complexe d'hydratation du type (G).



Ainsi les formes A, B, C, D, E, F, G, pourraient coexister dans les amides, en quantité plus ou moins importante suivant les conditions expérimentales de température et de dilution.

Alors que l'existence des formes excitées peut être discutée, il est un fait qui semble bien démontré, et qui est en accord avec nos présentes déterminations : l'existence d'association du type (E) dans les amides. Cependant, certains auteurs, ayant mis en doute les résultats et conclusions de l'un de nous et de M<sup>me</sup> Freymann (2), il nous semble indispensable de montrer que ces critiques ne résistent que difficilement aux expériences de Buswell, Rodebush et Roy (4), qui confirment les nôtres (2) en les précisant. Emprasons nous d'ailleurs d'admettre, avec Kohlrausch et Seka, que la liaison intramoléculaire  $\text{R}-\text{C}-\text{NR}'$ , que nous avons invoquée est discu-



table, malgré une intéressante remarque de Sannié et Poremski (7) (p. 1634). Mais nous tenons à montrer ci-dessous que l'existence d'associations du type (E) ne paraît plus pouvoir être mise en

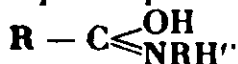
doute: Quel que soit le mécanisme réel de la liaison  $O-H \rightarrow N$  ou  $O \rightarrow H-N$ , (« résonance protonique », dite: « liaison hydrogène », liaison monoélectronique ou liaison électrostatique (2)), l'expérience montre la nécessité d'admettre la liaison par l'hydrogène, et ceci notamment par suite du comportement très particulier — et expérimentalement prouvé — de fréquences caractéristiques de NH et OH:

Nous rassemblons ci-dessous les données relatives à ces fréquences en rappelant qu'elles s'observent dans le proche infrarouge au voisinage de  $3300\text{ cm}^{-1}$  (fondamentaux)  $6800\text{ cm}^{-1}$  (1<sup>re</sup> harmoniques),  $10.000\text{ cm}^{-1}$  (2<sup>e</sup> harmoniques) etc...

**A. Fréquences NH.** — Pour la fréquence (NH) des amides monosubstituées, nous restons persuadés de ce que l'intensité des fréquences Raman, voisines de  $3300\text{ cm}^{-1}$ , est plus faible que celle des amines secondaires correspondantes. Si toutefois quelque doute pouvait subsister (les mesures d'intensité étant sujettes à caution dans les spectres Raman), la faible intensité des bandes infrarouges voisines de  $1,04\text{ }\mu$  est indiscutable (2, *J. de Phys.*, 1936, 7, 508).

D'autre part, Buswell, Rodebush et Roy (1) ont montré que les bandes infrarouges NH des amides sont beaucoup plus complexes, notamment en solution diluée, que ne l'indiquent les déterminations de Kohlrausch et Seka, au moyen de l'effet Raman. La preuve formelle de l'association est fournie par l'accroissement d'intensité de la bande  $3500\text{ cm}^{-1}$  lors de la dissolution de l'amide. Nous devons à l'obligeance de M. Yeou Ta d'avoir confirmé ce fait pour le premier harmonique à  $6765\text{ cm}^{-1}$ . La présence d'associations est également illustrée par les déterminations récentes de Saksena (17) relativement au spectre de diffusion de la formamide. La bande N-H s'étend de  $3176$  à  $3480\text{ cm}^{-1}$  avec trois maxima à  $3176$ ,  $3265$  et  $3338\text{ cm}^{-1}$ . La raie  $3176$  correspondrait aux molécules polymérisées avec le maximum de coordination et la raie  $3338$  aux molécules monomères. La seule existence d'une bande N-H aussi large indique nettement l'existence de plusieurs possibilités de coordination du groupement  $NH_2$ .

**B. Fréquences OH.** — Contrairement à ce qui se passe pour les fréquences NH, l'observation des fréquences OH, qui doivent apparaître pour la forme énolique, n'est pas commode au moyen du spectre Raman: elle doit donc s'effectuer en recourant à l'absorption infrarouge. Or Buswell, Rodebush et Roy (1) ont confirmé nos résultats (2, 3) en indiquant l'absence de la bande  $\nu(OH)_r$ , caractéristique des groupements OH non associés: par suite, la forme énolique ne peut exister sous la forme classique:



Par contre, la bande voisine de  $3,03\text{ }\mu$ , observée par Buswell, Rodebush et Roy, qui a été désignée par  $\nu(OH)_a$ , tend à montrer l'existence de groupements OH associés suivant le schéma d'association (E).

En résumé, il semblerait que l'interprétation de Kohlrausch et Seka ne tient pas un compte suffisant des travaux des auteurs américains (1), ni de ceux de Sannié et Poremski (7) qui, en précisant

les résultats antérieurement indiqués par l'un de nous, mettent hors de doute l'existence d'associations du type (E). Voyons maintenant le rôle de ces associations pour la région spectrale de 6 à 19  $\mu$ .

**γ) COMPLICATIONS APPORTÉES PAR LES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES  
AU SPECTRE INFRAROUGE DES AMIDES.**

Nous rappelons d'abord la complexité des fréquences caractéristiques du groupement  $\text{NH}_2$  des amides vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  (voir ci-dessus), alors que l'on ne prévoit que deux vibrations de valence, dans cette région, pour les amides primaires.

A. — *Fréquence vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ .* — Une complexité analogue existe également vers  $1600\text{ cm}^{-1}$ , où doit probablement se trouver la vibration de déformation plane du groupement  $\text{NH}_2$ . *A priori*, la région  $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  se présente ainsi comme devant se résoudre en plusieurs composantes. Si nous ne les avons pas toutes obtenues dans nos mesures, c'est, comme nous l'avons indiqué, que la dispersion de nos spectromètres ne s'accordait pas avec une étude approfondie de cette région. Dans les différents tableaux, il apparaît une ou plusieurs fréquences entre  $1500$  et  $1800\text{ cm}^{-1}$ . En particulier, pour l'acétamide, l'urée... il existe une bande forte  $1600\text{ cm}^{-1}$ , et, pour la thio-urée, une bande plus faible vers  $1555\text{ cm}^{-1}$ . Dans leurs fort intéressantes recherches sur les spectres Raman des amides, Sannié et Poremski (7) ont attiré l'attention sur l'existence de plusieurs fréquences dans cette région. On peut attribuer ces fréquences, soit à la vibration de déformation de  $\text{NH}_2$ , dont nous venons de parler, ou bien à des vibrations qui intéressent surtout le groupement  $\text{C}=\text{O}$ .

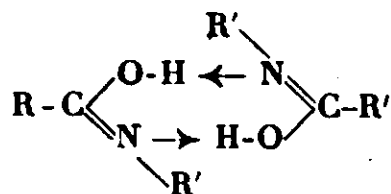
Quoiqu'il en soit, le résultat expérimental le plus net, c'est qu'il n'y a pas de bande d'absorption vers  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Par suite, on peut admettre : 1° soit qu'il y a seulement déplacement, et que la fréquence  $\text{C}=\text{O}$  provient du même mode de vibration  $\omega_2$  que dans les esters, les aldéhydes, les cétones, les chlorures d'acide — pour lesquels, il y a coïncidence entre l'absorption et la diffusion. — Il faut d'ailleurs remarquer que si les fréquences apparaissent voisines pour les amides, dans l'infrarouge et dans l'effet Raman, il ne semble pas qu'il y ait concordance.  
ment de tous les composés précédents.

2° Soit que le groupement  $\text{C}=\text{O}$  n'est pas libre par suite de son entrée dans un cycle d'association. On démontre facilement alors, que les modes de vibration d'un type tel que E sont actifs, les uns dans l'effet Raman, les autres dans l'absorption infrarouge. Comme dans le cas des acides, il n'y aurait, pour les amides, aucune fréquence de ce cycle comme aux deux phénomènes. Nous adopterions ce point de vue plus volontiers que le précédent.

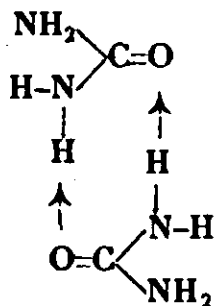
B. — *Fréquences vers  $1000\text{ cm}^{-1}$ .* — L'hypothèse des associations



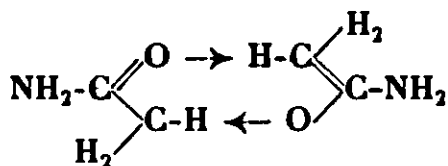
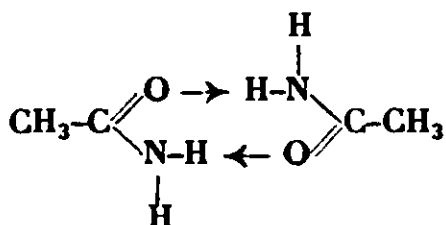
moléculaires se traduit, on l'a vu, par la formation de sortes de cycles :



Or, en plus des vibrations du groupement amide et de celles des radicaux R, qui seront étudiées au cours des prochains paragraphes, dans notre région spectrale, nous trouvons des maxima, qui ne peuvent s'expliquer par l'étude des modes de vibration que nous avons indiqués. C'est le cas de l'aldéhyde éthylique pour la bande de  $947 \text{ cm}^{-1}$ , qui disparaît à l'état de vapeur. De même, pour l'acétone, la bande de  $918 \text{ cm}^{-1}$  devient beaucoup plus faible dans les mesures de Titeica (8) pour l'état de vapeur, que dans celles de Coblentz (9) ou de l'un de nous, pour l'état liquide. Par analogie, nous avons admis que les bandes de  $995$  et  $1040 \text{ cm}^{-1}$  de l'acétamide, de  $1040 \text{ cm}^{-1}$  de l'urée et de  $982 \text{ cm}^{-1}$  de la thio-urée étaient également produites par des cycles d'associations moléculaires. Nous signalons que, dans le cas des composés symétriques, tels que l'urée ou la thio-urée, nous n'avons observé qu'une bande, qui pourrait correspondre à la formation de composés de la forme :



alors qu'avec l'acétamide, sous toutes réserves, bien entendu, nous pourrions avoir affaire à deux sortes de groupements :



Les deux bandes de l'acétamide, ci-dessus indiquées, sont d'intensités assez différentes, ce qui indiquerait, ou bien que le type d'association auquel correspond chacune d'elle est plus ou moins fréquent, soit que les liaisons sont moins bien assurées dans une des formes que dans l'autre (c'est-à-dire en d'autres termes que les modes de vibration de cycle constitué sont plus ou moins bien définis). Nous pensons, en tous cas que la première forme doit correspondre à la bande infrarouge la plus forte.

(Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.)

**N° 55. — Spectres d'absorption infrarouges des amides II.**  
**Amides aliphatiques et amides aromatiques.**  
 par MM. Jean LECOMTE et René FREYMANN.

(1.9.40).

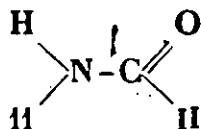
*Pour le résumé, voir 1<sup>re</sup> partie.*

Dans cette partie, nous essaierons de distinguer, dans les spectres des amides, les bandes qui proviennent des chaînes carbonées et celles qui sont attribuables à la fonction amide. Ces dernières ont été indiquées, sur les graphiques représentant les positions et les intensités des bandes, par un petit cercle. Certains des tableaux de bandes, que nous donnons, se rapportent à des mesures inédites de l'un de nous. D'autres ont été au moins partiellement publiés. (4)

**b) Amides aliphatiques.** — La figure 5 rassemble les spectres de diverses amides aliphatiques. Nous allons maintenant passer en revue chacun de ces spectres en les comparant avec ceux d'autres substances possédant le même modèle moléculaire.

1°) *Formamide.* — Dans le tableau (fig. 6.), avec nos mesures sur le spectre infrarouge de la formamide et de la formanilide, nous avons groupé les spectres infrarouges de l'acide formique, de l'aldéhyde formique (obtenus par d'autres auteurs) et de l'aldéhyde éthylique (6), c'est-à-dire de composés de la forme  $\begin{smallmatrix} R \\ H \end{smallmatrix} > C=O$ . Les spectres Raman sont empruntés à la littérature. — A mesure que le poids de R augmente, on constate généralement un déplacement des bandes vers de plus basses fréquences (voir les modes de vibration précédemment donnés). Le passage de R = H produit de très grands changements dans le spectre.

Si nous considérons le résultat de nos mesures, nous voyons que, pour la formamide, plusieurs maxima restent inexplicables (en dehors de ceux de 1671 et de 1599  $\text{cm}^{-1}$ , pour lesquels nous renvoyons à ce qui a été dit dans la première partie. On peut en donner deux explications : soit que nous nous trouvions en présence d'associations moléculaires qui donnent des bandes autres que celles que permet de prévoir le modèle moléculaire à quatre masses, soit que le recours à ce modèle ne se traduise par des simplifications trop grandes et qu'il faille utiliser le modèle :



Celui-ci possède, on le sait, 12 modes de vibration distincts, tous actifs dans l'infrarouge et dans l'effet Raman. Parmi ceux-ci, quatre se placeraient vers 3000 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  (C-H et N-H) et cinq entre 1000 et 1400  $\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond exactement au nombre des bandes que nous avons mesurées. Une identification plus

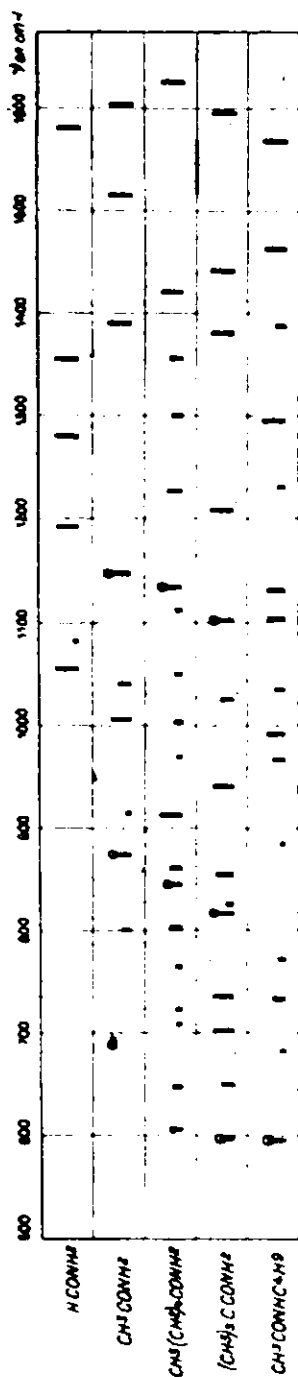


Fig. 5. — Tableau des bandes infrarouges d'amides de formules :  $\text{R-CO-NH}_2$ , et  $\text{CH}_3\text{-CO-NH-R}$ .

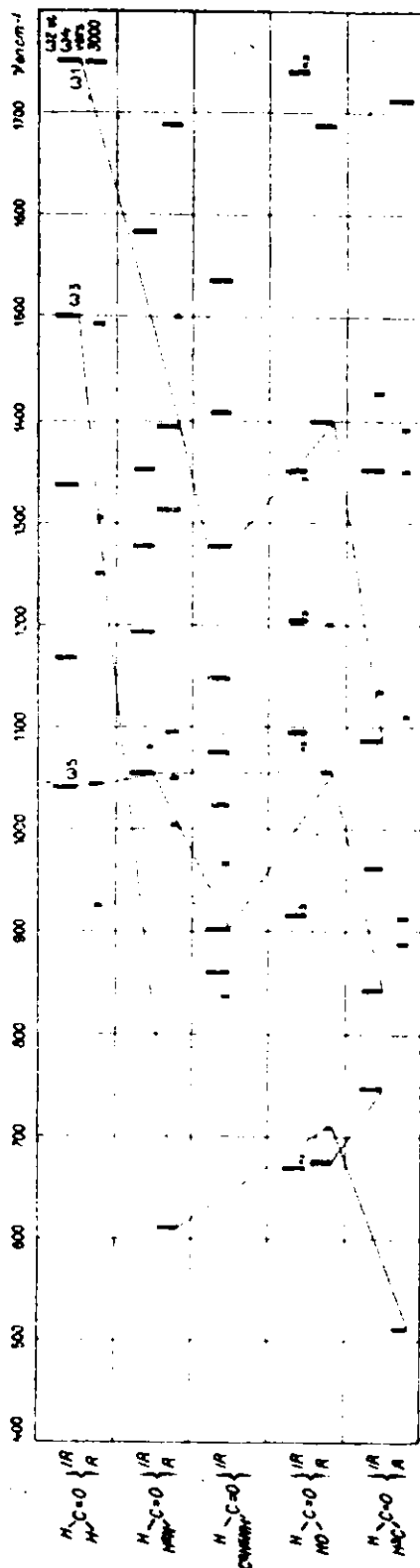


Fig. 6. — Tableau des bandes infrarouges et des raies Raman des composés de structure :  $\text{H-C}\equiv\text{O}$ .

(Spectres Raman, suivant Kohlrausch et ses collaborateurs, spectres infrarouges : de l'aldéhyde formique suivant Nielsen, de l'acide formique (monomère et dimère) suivant Bonner et Hofstadter, de l'aldéhyde éthylique suivant Gerding et Lecomte).

poussée n'est pas possible actuellement. Mais nous pensons qu'il est absolument nécessaire de prendre aussi les associations moléculaire en considération.

2°) *Acétamide*. — (voir la première partie).

3°) *Triméthyl-acétamide*. —  $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . Nous avons comparé son spectre à celui de composés butyle tertiaire, de la

forme  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH}_5 \end{array} \cdot \text{C} \cdot \text{X}$  (fig. 7). On sait que, si l'on considère, provisoi-

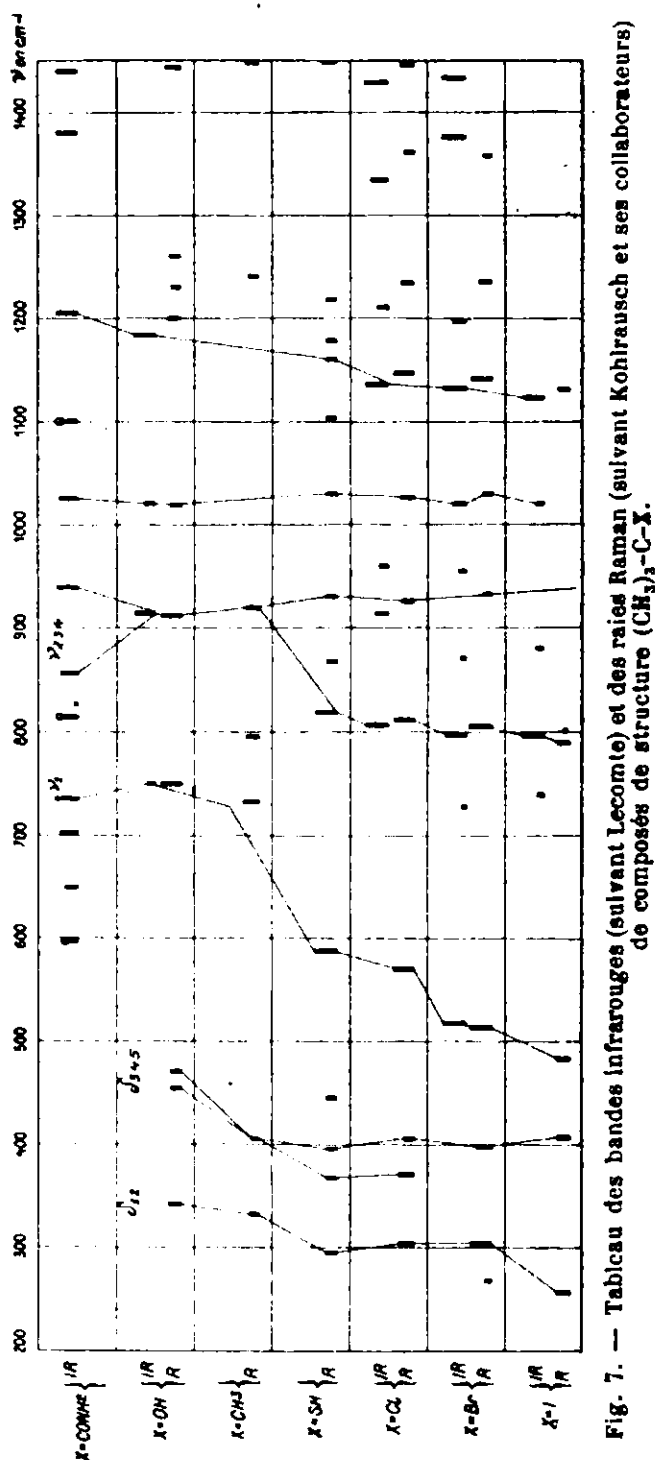


Fig. 7. — Tableau des bandes infrarouges (solvant Lecomte) et des raies Raman (solvant Kohrausch et ses collaborateurs) de composés de structure  $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{X}$ .

rement, les groupements  $\text{CH}_3$ , comme des masses uniques, des 9 vibrations fondamentales que l'on peut prévoir pour un modèle pyramidal à cinq masses, trois sont doubles, par suite de la symétrie  $\text{C}_{3v}$  de la molécule. Il reste donc six modes distincts de vibration, tous actifs à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Maintenant, quand on passe par le tétraméthyl-méthane, la symé-

trie devient encore plus élevée ( $T_d$ ) de sorte qu'il ne subsiste plus que quatre modes de vibration distincts, tous actifs dans l'effet Raman, mais dont deux seulement ( $\delta_{345}$  et  $\nu_{234}$ ) peuvent donner lieu à des bandes infrarouges.

On constate que, pour la triméthyl-acétamide, dans la région où les mesures d'absorption ont été faites, il existe un bon accord avec les prévisions théoriques, non seulement en dessous de  $1000\text{ cm}^{-1}$ , mais aussi au-dessus de cette limite, où nous avons affaire à des vibrations d'un autre genre :  $\delta$  (CH). Les vibrations du groupement amide apparaissent nettement à  $597,816$  et  $1102\text{ cm}^{-1}$ .

4°) *Valéramide*. —  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . — Nous recommençons la comparaison avec des composés de formule générale :  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{X}$ . On

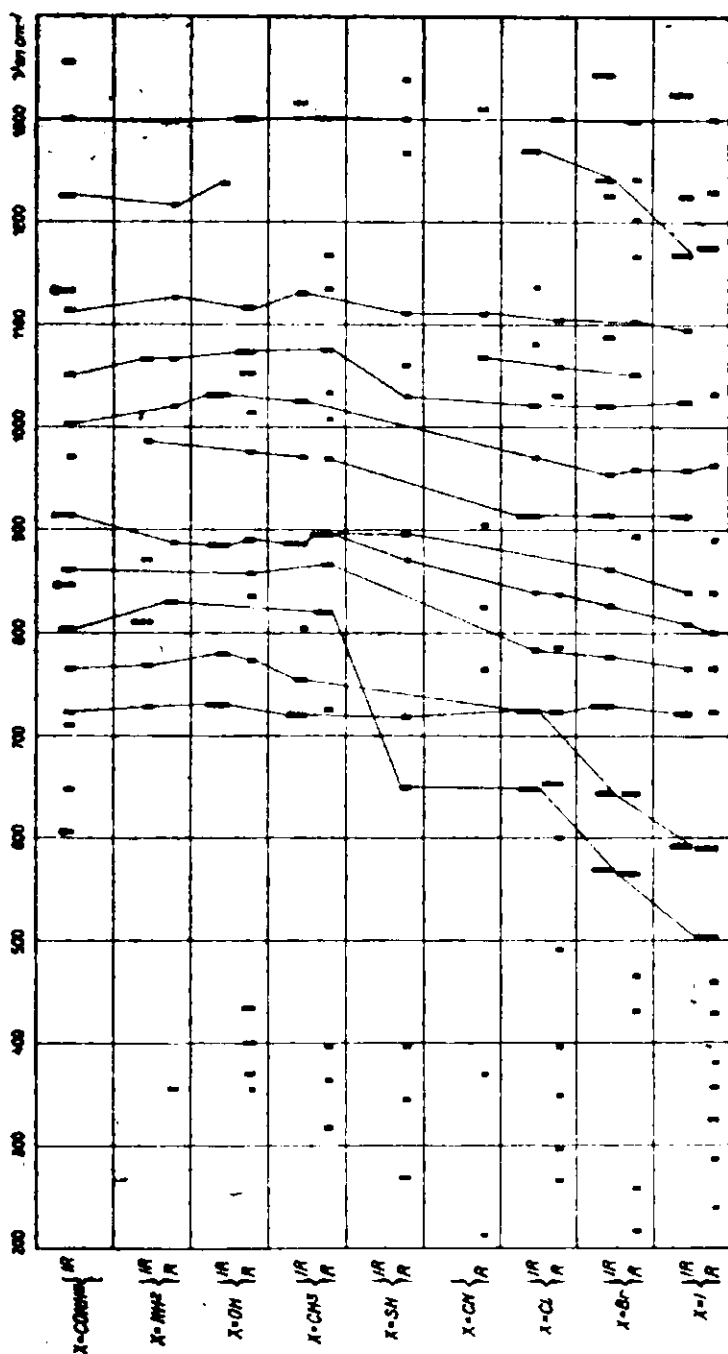


Fig. 8. — Tableau des bandes infrarouges (suivant Lecomte) et des raies Raman (suivant Kohlrausch et ses collaborateurs) de composés de structure :  $\text{C}_5\text{H}_{11}\cdot\text{X}$ .

constate encore facilement qu'il est loisible de séparer les fréquences correspondant à la chaîne  $C_5H_{11}$  de celles du groupement amide vers  $606.844$  et  $1136\text{ cm}^{-1}$ . (fig. 8).

5°) *Butyl-acétamide*. —  $CH_3.CO.NH.C_4H_9$ . — Ici, s'agit d'une amide substituée sur le groupement  $NH_2$ . Les fréquences propres au groupement  $CH_3.CO.NH$  se placent vers  $595,884.992$  et  $1133\text{ cm}^{-1}$ . Les autres sont attribuables, sans ambiguïté, à la chaîne aliphatique butyl, par comparaison avec les composés  $C_4H_9.X$ .

c) **Amides aromatiques**. — Nous allons procéder, de la même manière que pour les amides aliphatiques, en essayant de distinguer, parmi les fréquences observées, celles qui proviennent du noyau benzénique, et celles qui sont à attribuer aux autres parties de la molécule. Malgré la complexité du spectre, due aux nombreuses vibrations du noyau benzénique, l'analyse conduit à des résultats relativement satisfaisants.

1°) *Benzamide*. —  $C_6H_5.CO.NH_2$ . — Si l'on cherche à placer les fréquences mesurées parmi celles des autres dérivés benzéniques monosubstitués  $C_6H_5.X$  (fig. 9) (10), on constate que le meilleur

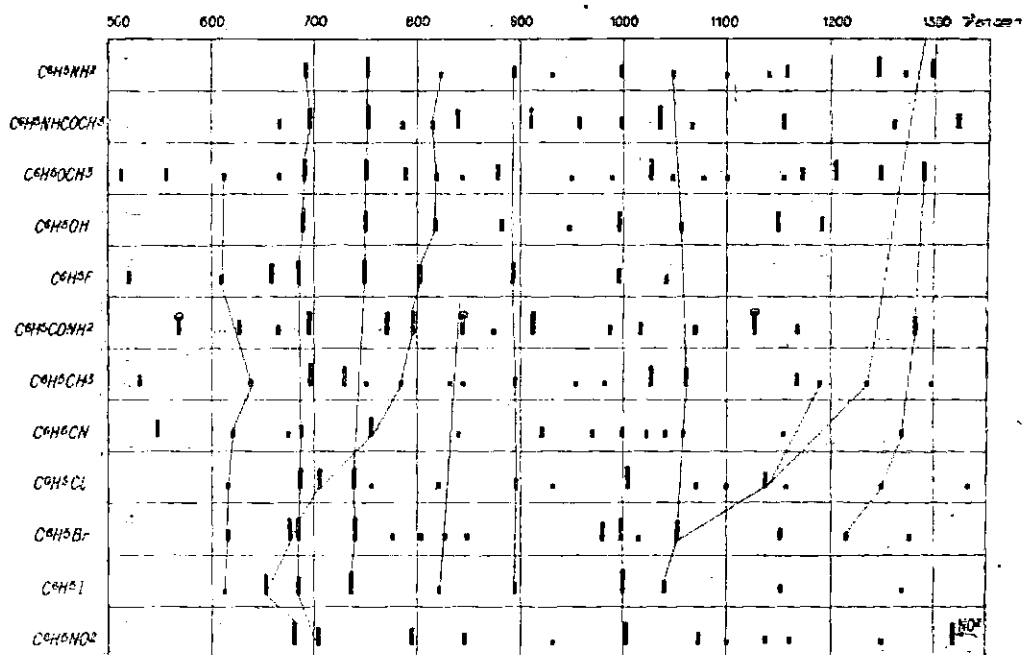


Fig. 9. — Tableau des bandes infrarouges de composés de structure  $C_6H_5-X$  (suivant Lecomte).

accord s'obtient en intercalant la benzamide entre le fluor-benzène et le toluène. Dans ce classement, la fréquence  $797\text{ cm}^{-1}$  se montre comme particulièrement utile. Elle représente, en quelque sorte, la vibration de valence du noyau benzénique, considéré comme un tout, vis-à-vis du substituant X. C'est pourquoi, ce mode de vibration éprouve les plus forts déplacements quand le poids du substituant X varie ( $659\text{ cm}^{-1}$  pour l'iodo-benzène à  $840\text{ cm}^{-1}$  pour des substituants légers). Une autre suite, également sensible au poids du substituant, s'accorde très bien avec la fréquence  $1262\text{ cm}^{-1}$  de la benzamide. En première approximation, nous pouvons ainsi considérer que le groupement amide se place aux environs du grou-

pement  $\text{CH}_3$  dans la suite des substituants  $X$ . Ce résultat est d'ailleurs entièrement d'accord avec ce que nous avons trouvé pour la série aliphatique, mais il apparaît plus nettement ici.

Il est, dès lors, aisé de montrer que les bandes à  $568,846$  et  $1126 \text{ cm}^{-1}$ , proviennent de la fonction amide, les autres maxima, entre  $600$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , étant dus au noyau benzénique.

2°) *Amides aromatiques de formule:  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{CO.NH}_2$  (fig. 10).*

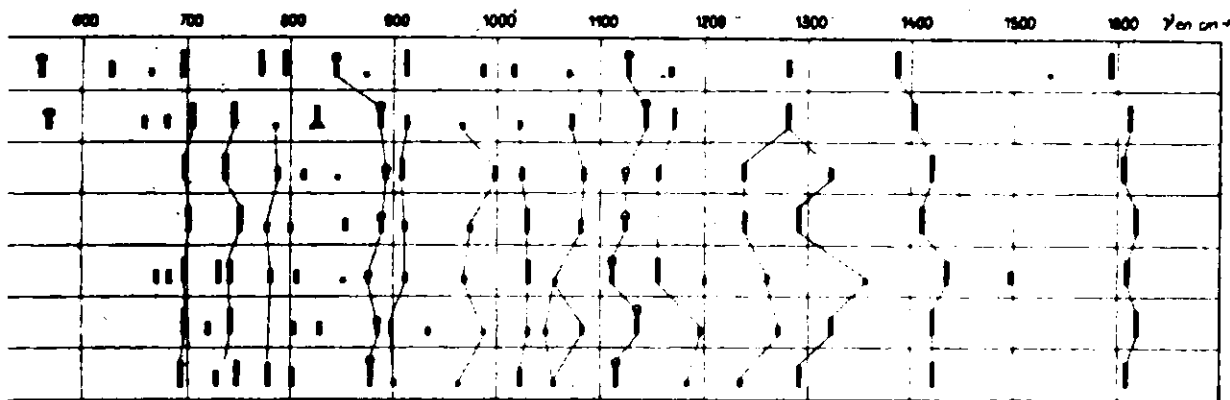


Fig. 10. Tableau des bandes infrarouges des amides de formule:  $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{CONH}_2$

— Cette série est des plus intéressantes pour étudier l'influence respective des deux groupements fonctionnels amide et noyau benzénique, suivant leur écartement. On constate, qu'à partir de  $n = 1$ , benzyl-amide, il existe déjà l'indépendance entre les deux chromophores. On remarque seulement, dans la position de certaines bandes, une *variation alternativement dans le sens des plus hautes et des plus basses fréquences, suivant que n est pair ou impair*. Il nous semble que ces déplacements sont supérieurs aux erreurs expérimentales, surtout dans la zone spectrale au-dessous de  $1200 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 10).

Il convient de rapprocher ces résultats de ceux qui ont été obtenus dans l'ultraviolet sur les mêmes substances, d'une part en solution alcoolique par M<sup>me</sup> Ramart-Lucas et Hoch (11) et, d'autre part, à l'état de poudre par M<sup>me</sup> Guilmart (12). Il est curieux de constater que, comme les bandes infrarouges, les maxima dans l'ultraviolet présentent, une alternance en position, quand on s'élève dans la série homologue.

Nous donnons, dans la fig. 11, le tableau des bandes pour des composés de la forme  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{X}$ , d'après les mesures de l'un de nous, auxquelles nous avons joint l'amide. On voit que les fréquences  $573,886,1142 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuables au groupement amide, et que celui-ci, considéré dans son ensemble, équivaut sensiblement au poids de  $\text{CH}_3$ , parmi les substituants  $X$ .

3°) *Amides aromatiques substituées en para.* — Elles répondent à la formule générale: (1)  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO.NH}_2$  (4), où  $n$  varie de 2 à 4. Nous ne possédons pas les termes de comparaison exactement semblables, mais, comme on peut le voir sur la fig. 12, il ne semble pas que l'on commette de graves erreurs en prenant les dérivés: (1)  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$  (4) comme repère. Les régularités, qui ressortent de la fig. 12 ne sont pas fortuites: si l'on avait choisi, par exemple,

les composés (1)  $\text{Cl.C}_6\text{H}_4.\text{X}$  (4), on n'aurait obtenu aucune concordance avec les résultats des amides. On voit immédiatement que

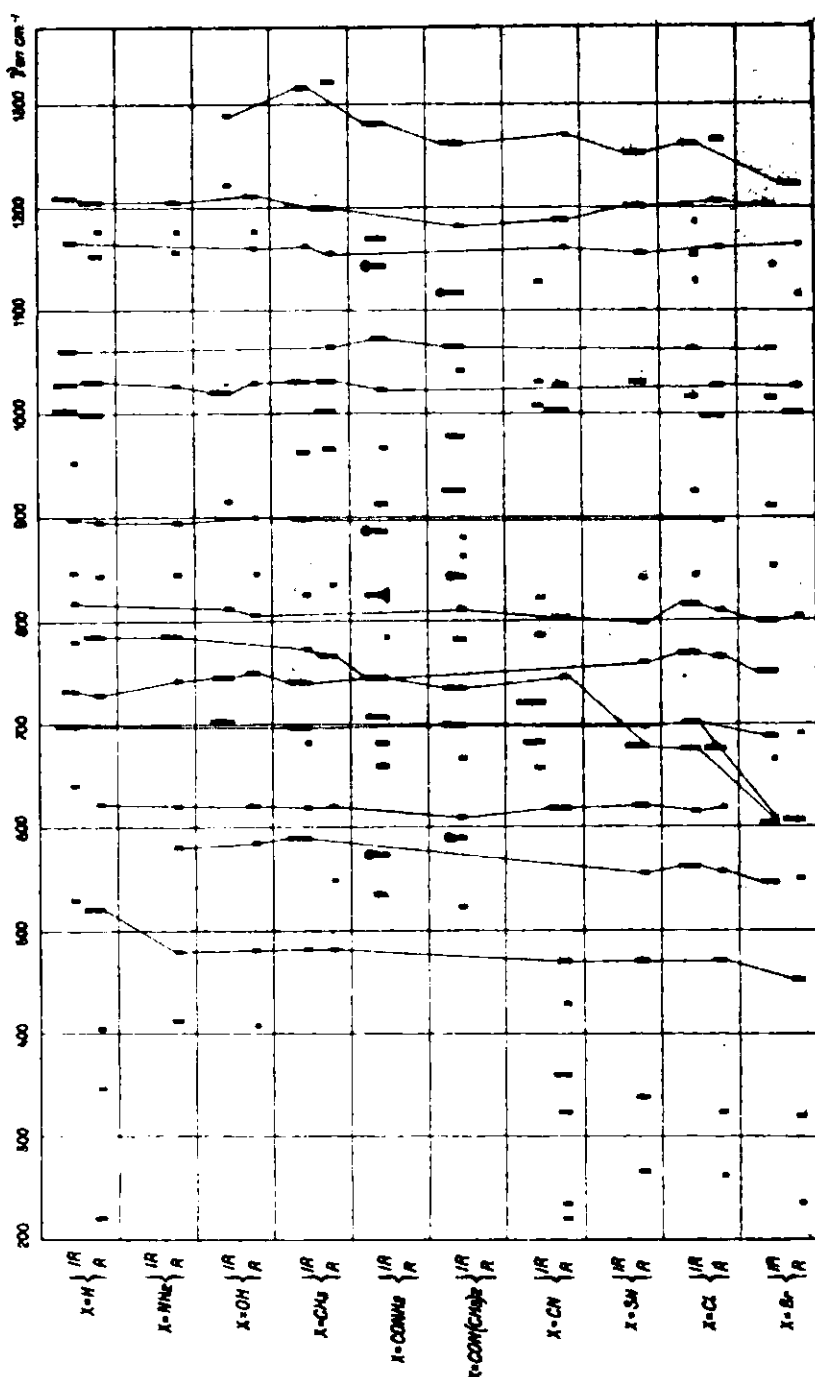


Fig. 11. — Tableau des bandes infrarouges (suivant Lecomte et des raies Raman (suivant Kohlrausch et ses collaborateurs) de composés de structure :  $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{X}$ .

les fréquences de 889 et 1131  $\text{cm}^{-1}$  environ échappant à la classification, il est normal de les attribuer à la fonction amide, ce qui s'accorde d'ailleurs bien avec les généralités, que nous avons données dans la première partie. (Une autre fréquence, inférieure à 625  $\text{cm}^{-1}$ , n'a pu être mise en évidence, par suite des difficultés expérimentales que nous avons rencontrées pour l'étude de cette région).

Lorsque le groupement substitué passe de l'éthyl et propyl et au butyl, de nouvelles fréquences apparaissent, parmi lesquelles il est



possible, jusqu'à un certain point, de distinguer celles qui appartiennent à ces radicaux aliphatiques.

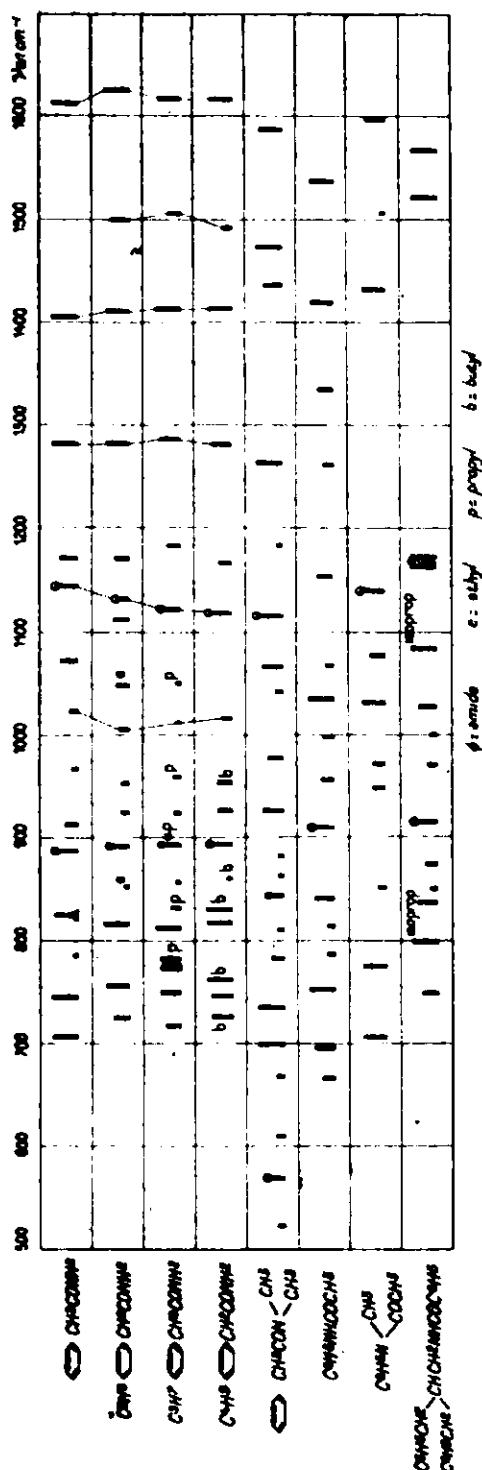


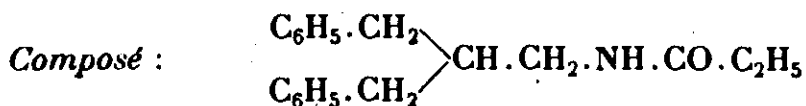
Fig. 12. — Tableau des bandes infrarouges d'amides de formule : (1)  $C_nH_{2n+1}-CONH_2$  (2)

**4° Amides aromatiques diverses.** — Ce paragraphe présente un certain intérêt pour donner des méthodes d'analyse destinées à débrouiller ces spectres compliqués.

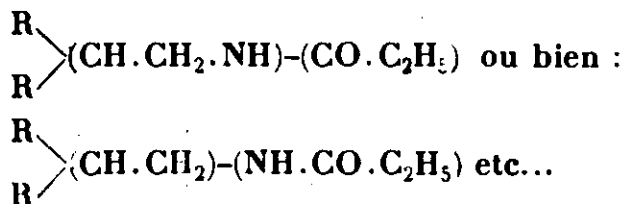
**Diméthyl-phényl-acétamide.** — Nous écrirons provisoirement la formule:  $Ar.N<\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ , ce qui nous permettra une comparaison

avec le type isopropyle:  $X \cdot CH \begin{smallmatrix} \nearrow CH_3 \\ \searrow CH_3 \end{smallmatrix}$ . Dans l'intervalle spectral qui nous occupe, nous voyons que ces composés possèdent trois fréquences dénommées  $\omega_1$ ,  $\omega_2$  et  $\omega_3$ . (Pour ces modes de vibration, se reporter à la fig. 3 donnant ceux d'une molécule en Y). Nous proposons de leur attribuer les bandes de 780,926 et 1064  $cm^{-1}$ . Les bandes de 841 et 1115  $cm^{-1}$  proviennent du groupement amide et le reste des fréquences représente assez bien la contribution du groupement  $C_6H_5 \cdot CH_2$ .

*Méthyl-benzamide.* — La même méthode peut s'appliquer à ce composé que nous écrirons :  $(C_6H_5) \cdot N \begin{smallmatrix} \nearrow (CO \cdot CH_3) \\ \searrow (CH_3) \end{smallmatrix}$ . En admettant encore la structure en Y, et en nous aidant des résultats relatifs au schéma isopropyle, nous trouvons ainsi, pour les modes de vibration  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $\omega_3$  de ce modèle à quatre masses ainsi constitué, les fréquences suivantes: 775, 945, 1076  $cm^{-1}$ . c'est-à-dire des valeurs assez voisines de celles du cas précédent. Le groupement amide se manifeste par les fréquences de 850 et 1139  $cm^{-1}$ . Les fréquences du noyau benzénique monosubstitué semblent moins visibles que dans les autres amides.



Pour obtenir une interprétation très grossière, nous nous référons encore au groupement isopropyle. Nous pouvons concevoir plusieurs décompositions de la formule :



On discerne ainsi que les fréquences 798,913 1022 et vers 1165  $cm^{-1}$  peuvent s'attribuer à l'une de ces formes. La fonction amide se traduirait par les fréquences 873 et vers 1170  $cm^{-1}$ . Les autres bandes proviennent vraisemblablement du noyau benzylique. On remarquera la présence simultanée d'une vibration isopropyle, d'une vibration amide et d'une vibration benzyle dans la même région, ce qui produit un élargissement considérable de la bande de 1165 à 1172  $cm^{-1}$ .

*En résumé :* dans tous les cas que nous avons envisagés, en dehors des bandes attribuables au groupement fonctionnel amide, les chaînes carbonées, qui lui sont reliées, se manifestent, dans le spectre d'absorption infrarouge, par des maxima facilement reconnaissables. En particulier, le noyau benzénique exerce une influence considérable sur l'ensemble des résultats. Il est intéressant de noter que, spectroscopiquement parlant, le groupement amide

se présente comme sensiblement équivalent, en poids, au groupement méthyl.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, sous la direction de M. le Professeur Cotton. Nous le prions d'agréer nos sincères remerciements pour l'aide constante qu'il nous a fournie, et pour l'intérêt qu'il a pris à nos travaux. Nous ne saurions oublier M<sup>me</sup> Ramart-Lucas, Professeur à la Sorbonne, qui a bien voulu nous permettre de puiser dans sa très riche collection de produits organiques : c'est grâce à elle que nous avons pu étudier des produits aussi intéressants et aussi bien groupés. De plus, nous voulons également la remercier très vivement d'avoir, de cette manière, évité à des physiciens d'avoir à douter de la pureté des substances qu'ils étudiaient. Enfin M<sup>me</sup> Freymann a mis très obligeamment à notre disposition un produit particulièrement typique : nous lui adressons notre gratitude.

Position des bandes d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ )

*Amides aliphatiques :*

Formamide. —  $\text{HCONH}_2$ . 1055(F) 1082(f) (1193.1279.1355) 1580(aF).

Acétamide. —  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ . 801(f) 873(aF) 913(f) 1005(m) 1040(f) 1147(F) 1414(F) 1513(F) 1603(F).

Triméthyl-acétamide. —  $(\text{CH}_3)_3\text{C.CONH}_2$ . 597(f) 649(m) 702(m) 735(m) 814(aF) 826(f) 855(m) 938(m) 985(?) 1026(m) 1102(m) 1206(aF) 1381(F) 1439(F) 1595(F).

Valéramide. —  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CONH}_2$ . 606(f) 647(f) 707(f) 722(f) 763(f) 803(m) 844(m) 861(f) 912(aF) 969(?) 1003(f) 1051(f) 1111(m) 1136(aF) 1227(m) 1300(f) 1355(m) 1420(F) 1626(F).

Monebutyl-acétamide.  $\text{CH}_3\text{CONH.C}_4\text{H}_9$ . 595(m) 683(f) 735(m) 773(f) 834(f) 964(f) 992(aF) 1035(m) 1102(m) 1133(m) 1230(f) 1294(F) 1387(m) 1462(m) 1597(F).

*Amides aromatiques de formule :  $\text{C}_n\text{H}_n(\text{CH}_2)_m\text{CO.NH}_2$  :*

$n = 0$  Benzamide. 568(f) 627(aF) 666(F) 695(F) 709(P) 796(F) 842(m) 872(?) 920(F) 985(m) 1016(m) 1068(F) 1126(m) 1166(f) 1280(m) 1387(F) 1534(?) 1592(F).

$n = 1$  Phényl-acétamide. 535(m) 573(m) 658(f) 680(m) 706(F) 745(F) 784(?) 826(aF) 886(m) 913(m) 966(f) 1021(f) 1071(aF) 1142(aF) 1171(aF) 1279(F) 1403(F) 1613(F).

$n = 2$  Phényl-propionamide. 697(F) 737(F) 785(m) 812(m) 844(?) 890(?) 907(aF) 998(m) 1024(m) 1082(f) 1124(f) 1155(m) 1238(m) 1321(m) 1424(F) 1605(F).

$n = 3$  Phényl-butyramide. 700(m) 751(F) 777(?) 800(?) 853(aF) 887(aF) 910(f) 973(f) 1028(aF) 1079(m) 1124(m) 1238(m) 1289(F) 1412(F) 1618(F).

$n = 4$  Phényl-valéramide. 667(m) 680(m) 696(F) 729(aF) 740(aF) 781(m) 805(m) 851(f) 877(f) 910(m) 966(f) 1029(m) 1055(m) 1111(m) 1156(m) 1199(?) 1258(f) 1355(?) 1453(F) 1495(m) 1610(F).

$n = 5$  Phényl-capronamide. 696(F) 719(f) 741(F) 802(m) 828(m) 883(m) 897(m) 932(f) 986(?) 1028(m) 1045(?) 1082(f) 1135(F) 1192(f) 1271(f) 1321(m) 1420(F) 1618(F).

$n = 6$  Phényl-heptylamide. 692(F) 727(m) 745(F) 777(m) 801(m) 878(aF) 900(f) 962(f) 1021(m) 1055(f) 1116(F) 1183(f) 1233(f) 1290(m) 1420(F) 1495(f) 1608(F).

*Amides aromatiques diverses :*

Para-éthyl-phényl-acétamide. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_2\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CONH}_2$ . 724(f) 756(aF) 814(F) 889(m) 923(f) 956(f) 1003(f) 1045(m) 1111(m) 1131(m) 1170(m) 1279(aF) 1408(F) 1497(f) 1626(F).

Para-propyl-phényl-acétamide.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_3\text{H}_7\text{.CONH}_2$ . 714(m) 748(m) 771-781(m) 812(aF) 829(f) 855(?) 891(m) 924(f) 958(f) 1012(f) 1050(f) 1121(aF) 1183(m) 1284(aF) 1412(F) 1504(f) 1616(F).

Para-butyl-phényl-acétamide.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_4\text{H}_9\text{.CONH}_2$ . 726(f) 746(f) 761(f) 816-829(F) 858(f) 890(m) 927(f) 955(f) 1016(f) 1117(m) 1167(f) 1279(m) 1412(F) 1490(?) 1616(F).

Diméthyl-phényl-acétamide.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CON(CH}_3)_2$ . 523(m) 588(aF) 609(m) 666(f) 696(aF) 732(F) 780(m) 809(f) 841(m) 861(f) 880(f) 926(m) 977(m) 1040(f) 1064(m) 1115(aF) 1182(f) 1261(F) 1433-1471(F) 1587(F).

Acétanilide.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.CH}_3$ . 666(m) 693(m) 752(m) 785(f) 813(f) 839(m) 908(aF) 956(m) 998(f) 1033(aF) 1066(f) 1153(m) 1261(f) 1333(f) 1418(F) 1536(F).

Méthyl-acétanilide.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.N(CH}_3)_2\text{.CO.CH}_3$ . 705(m) 775(aF) 850(f) 945(m) 968(m) 1029(aF) 1076(m) 1139(m) 1300(m) 1431(F) 1506(f) 1595(F).

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2)_2\text{.CH.CH}_2\text{.NH.CO.C}_6\text{H}_5$ . 747(m) 798(aF) 837(m) 850(f) 873(f) 913(F) 968(m) 996(f) 1028(m) 1082(aF) 1163-1172(m) 1297(F) 1520-1567(F).

Formanilide.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.CH}_3$ . 837(f) 864(m) 903(m) 968(m) 1023(aF) 1076(m) 1147(aF) 1279(F) 1406(m) 1536-1600(F).

*Amides dissertes :*

Urée. —  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . 781(F) 1001-1040(aF) 1117(m) 1431-1563(F).

Thio-urée. —  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ . 723-746(aF) 932(m) 1016(?) 1079(aF) 1195(f) 1393(f) 1555(aF) 1642(F).

## BIBLIOGRAPHIE.

- (1) BUSWELL A. M., RODEBUSH W. H. et ROY M. F., *J. Amer Chem. Soc.*, 1938, 60, 2444).
- (2) M<sup>re</sup> FREYMANN M. et FREYMANN R., *C. R.*, 1936, 202, 1850; *J. de Phys.* 1936, 7, 505; *Ibid.* 1938, 9, 517; *Ibid.* 1939, 10, 1; *Ann. Chim.* 1939, 11, 11.
- (3) M<sup>re</sup> FREYMANN et RUMPF P., *C. R.*, 1935, 201, 606.
- (4) LECOMTE J., *C. R.*, 1933, 196, 1011; LECOMTE J. et LAMBERT P., *Ann. Comb. Liq.* 1981, 8, 1001; *Ann. de phys.* 1932, 18, 331; *Ibid.* 1938, 10, 503; *Public Sc. et techniques Ministère de l'Air.* (Paris Gauthier-Villars), 1933, 34, et 1939, 142.
- (5) LECOMTE J. et FREYMANN R., *C. R.*, 1939, 208, 1401.
- (6) GERDINO H., LECOMTE J., (*Rec. Trav. Chim., Pays-Ras*), 1939, 58, 614.
- (7) SANNIÉ C. et POREMSKI V., *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1629.
- (8) TITEICA R., Thèse Paris, 1933; *Ann. de Phys.*, 1934, 1, 533.
- (9) COBLENTZ W. W., *Publ. Carnegie Inst.*, 35, Washington D. C. 1905,
- (10) LECOMTE J., *J. de phys.*, 1937, 8, 489.
- (11) M<sup>re</sup> RAMART-LUCAS P. et HOCH J., *Ann. Chim.*, 1932, 17, 207.
- (12) M<sup>re</sup> GUILMART T., *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 1209.
- (13) KOHLRAUSCH K. W. F. et PONORATZ A., *Z. Phys. Chem., B.* 1934, 27, 176; THATTE V. V. et JOOLEKAR M. S., *Phil. Mag.* 1935, 19, 1116.
- (14) ANANTHAKRISHNAN R., *Proc. Indian Acad. Sc. A.* 1937, 5, 200.
- (15) REITZ A. W. et WAGNER J., *Z. phys. chem.*, 1939, 43, 339.
- (16) KOHLRAUSCH K. W. F. et SRKA R., *Z. phys. Chem. B.*, 1939, 43, 355.
- (17) SAKSENA B. D., *Proc. Indian Acad. A.*, 1940, 11, 53.

(Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne).

**N° 56. — Spectres d'absorption infrarouge des sels d'uranium; par MM. J. LECOMTE et R. FREYMANN.**

(17.4.1941.)

Par l'examen d'une vingtaine de sels d'uranium à l'état de poudre, nous avons confirmé les résultats de Conn et Wu indiquant la présence de bandes d'absorption infrarouge vers 850 et 920  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques du groupement  $\text{UO}_2$ . Attribution de ces bandes et prévision d'une troisième bande vers 210  $\text{cm}^{-1}$ . Possibilité d'application à la recherche du groupement  $\text{UO}_2$  dans une molécule.

Les spectres d'absorption et de fluorescence dans le visible des sels d'uranyle ont fait l'objet de nombreuses recherches (1) qui intéressent plus particulièrement le mode de liaison électronique entre les atomes. Par contre, dans les spectres de diffusion (effet Raman) ou dans les spectres d'absorption infrarouge, il s'agit uniquement de vibrations des molécules : c'est ainsi que dans un important mémoire Conn et Wu (2) ont montré que les vibrations

du groupement  $\text{UO}_2$  sont caractérisées par les fréquences 210, 860 et 930 et 930  $\text{cm}^{-1}$  comme l'indique le tableau suivant :

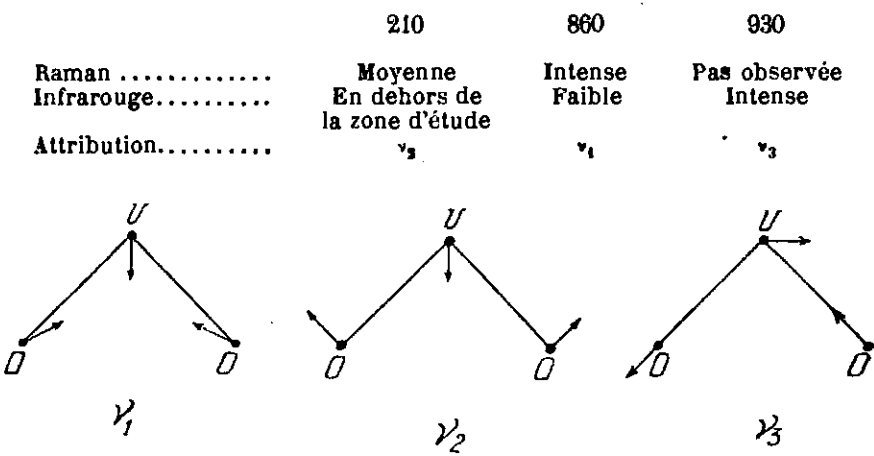


Fig. 1.  
Modes de vibration du groupement  $\text{UO}_2$ .

Conn et Wu n'ayant examiné dans l'infrarouge que le chlorure et l'acétate, il nous a semblé utile de confirmer leur résultats pour d'autres sels d'uranyle. Nous en avons examiné une vingtaine à l'aide du spectromètre déjà décrit par l'un de nous (3), et par la méthode des poudres, utilisée précédemment (4); la figure 2 résume les résultats obtenus : les bandes observées sont de deux types,

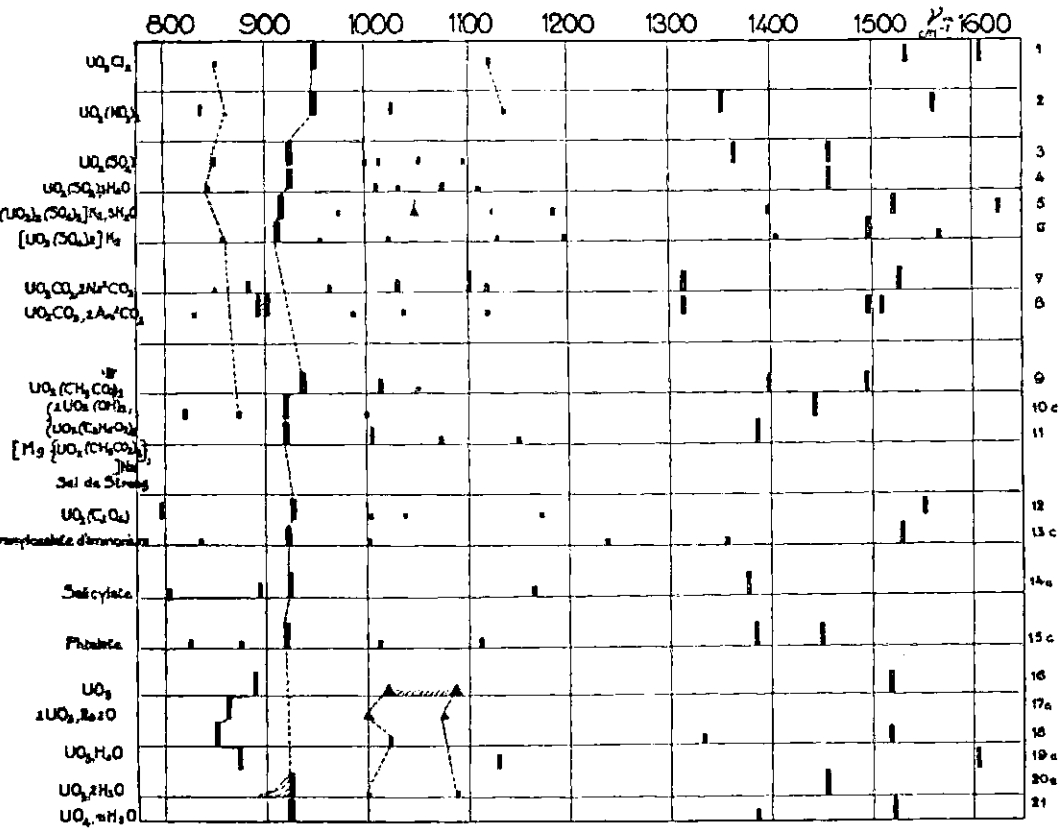


Fig. 2.  
Tableau des bandes d'absorption de sels d'uranium.

les unes caractérisant le groupement  $\text{UO}_2$ , les autres le radical X lié à l'uranyle. Malgré leur intérêt, nous ne discuterons pas ici les résultats relatifs aux radicaux X; nous renvoyons pour les acétates, oxalates et hydroxydes à des mémoires antérieurs (4); enfin nous faisons quelques réserves sur la pureté des produits numérotés 5, 6, 7, 8; (c'est pourquoi nous ne pourrions tirer de conclusion de l'absence des fréquences  $\text{UO}_2$  pour les échantillons 7 et 8). En ce qui concerne le groupement  $\text{UO}_2$  pour les diverses substances examinées, nous retrouvons une bande très intense vers  $10,87\mu$  ( $920\text{ cm}^{-1}$ ) [alors que Conn et Wu indiquent  $930\text{ cm}^{-1}$ ] et une bande faible vers  $11,76\mu$  ( $850\text{ cm}^{-1}$ ). Nous confirmons donc les résultats de Conn et de Wu attribuant les fréquences 930 et 860 aux vibrations  $\nu_3$  et  $\nu_1$ .

On remarquera en outre une bande faible vers  $1120\text{ cm}^{-1}$  que Conn et Wu n'ont pas signalée; elle peut être interprétée comme la combinaison  $\nu_3 + \nu_2$  ( $920 + 210 = 1130$ ), ce qui confirmerait l'existence de la fréquence  $210\text{ cm}^{-1}$  qui est en dehors de notre domaine spectral. Les bandes observées vers  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  doivent être attribuées à la présence de l'eau ou de l'oxhydrile.

L'existence de la bande intense à  $920\text{ cm}^{-1}$  est donc bien établie pour tous les composés renfermant le groupement  $\text{UO}_2$ . *Inversement, on pourra vérifier si un composé renferme le groupement  $\text{UO}_2$  en recherchant cette bande; c'est ce que nous allons voir sur quelques exemples*: c'est ainsi que nous avons examiné l'hydroxyde  $\text{UO}_3$  (préparé par déshydratation à  $400^\circ$  du peroxyde d'uranium hydraté). Comme on pouvait s'y attendre, la bande à  $920\text{ cm}^{-1}$  n'apparaît pas; mais, par contre, on note (spectre 16) les fréquences 890, 1020 et  $1090\text{ cm}^{-1}$  environ qui doivent caractériser  $\text{UO}_3$ .

Ce sont ces mêmes fréquences, un peu déplacées, que l'on retrouve (spectre 17) pour l'uranate de sodium  $2\text{UO}_3, \text{Na}_2\text{O}$ , ce qui tend à prouver l'existence de  $\text{UO}_3$  dans ce composé. Dans le même ordre d'idée on voit que le produit (18) préparé par action de l'ammoniaque sur un sel d'uranyle ne présente pas les fréquences caractéristiques de  $\text{UO}_2$  mais plutôt celles de  $\text{UO}_3$ : il s'agit donc vraisemblablement de l'uranate d'ammonium.

Le problème complexe des oxydes hydratés de l'uranium peut être également abordé par l'infrarouge: on comparera par exemple  $\text{UO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$  (spectre 19),  $\text{UO}_3, \text{H}_2\text{O}$  (du nitrate; 20) et  $\text{UO}_4, n\text{H}_2\text{O}$  (obtenu en séchant à  $60^\circ$  le produit de la réaction de l'eau oxygénée sur le nitrate d'uranyle).

En indiquant nos diverses observations qui demanderaient à être développées par des recherches systématiques, nous avons eu surtout pour but de montrer au chimiste la possibilité d'appliquer la méthode des poudres à l'étude de la structure des sels d'uranium.

Nous sommes heureux de pouvoir remercier M. Colani qui nous a obligeamment prêté divers sels d'uranyle (marqués C sur la figure) qu'il avait préparé; nous remercions également M. C. Duval et M<sup>me</sup> M. Freymann.

Depuis la rédaction de cette Note, nous avons examiné six autres

complexes préparés par M. Colani. Voici la liste de ces substances et les bandes observées correspondantes.

(I : intense; m : moyenne; f : faible; i : inflexion).

$\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 828(f) 907(m) 972(l) 1085(f) 1304(i) 1492(l) 1590(i),  
 $\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  : 799(?) 911(m) 978(l) 1085(f) 1375(l) 1470(i) 1586(i),  
 $2\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 828(f) 909(l) 953(i) 1024(l) 1304(i) 1492(l) 1590(i),  
 $2\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  : 783(?) 911(l) 968(f) 1052(l) 1377(l) 1492(l),  
 $\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : 640(m) 667(m) 919(l) 999(l) 1085(f) 1167(f) 1492(l),  
 $\text{SO}_4\text{UO}_2 \cdot 2\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  : 658(m) 678(m) 913(m) 1020(m) 1114(f) 1377(l) 1492(l).

Ces résultats confirment les conclusions de la Note précédente ; on retrouve bien la fréquence  $920 \text{ cm}^{-1}$  environ, caractéristique de  $\text{UO}_2$ .

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) Voir par exemple Nichols et collaborateurs; *Phys. Rev*, 1919, 14, 201 et 293; *Carnegie Publications*, n° 298, 1919.
- (2) G. K. T. CONN et C. K. WU; *Trans. Faraday Soc.*, 1938, 34, 1483.
- (3) P. LAMBERT et J. LECOMTE; *C. R.*, 1929, 189, 155 *Publications Sc. et Techn. Ministère de l'Air*, n° 34, 1933, et 142, 1939. — J. LECOMTE; *C. R.*, 1933, 196, 1011, etc.
- (4) J. LECOMTE et R. FREYMAN; *C. R.*, 1939, 208, 1401.

(Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, Paris).

**N° 57. — Sur le pouvoir rotatoire de la corynanthéine cristallisée et de son chlorhydrate; par MM. Maurice-Marie JANOT et Robert GOUTAREL.**

(27.6.1941.)

En 1938 (1), nous avons indiqué comment il est possible d'isoler la corynanthéine cristallisée ( $[\alpha]_D^{20} = + 27^{\circ},7$ , chlorhydrate  $[\alpha]_D^{20} = + 43^{\circ},4$ , en solution dans le méthanol) à partir de l'alcaloïde amorphe signalé dès 1909 par M. E. Fourneau (2), à côté de la corynanthine cristallisée retirée de l'écorce du *Pseudocinchona africana* A. Chev, alcaloïde amorphe identifié ensuite par M. Raymond-Hamet (3) avec la corynanthéine, base amorphe extraite par P. Karrer et H. Salomon (4) de résidus industriels de la fabrication de la yohimbine.

A la séance du 28 juillet 1938 de la Société de Pharmacie de Paris, M. Raymond-Hamet fit présenter une note (5), dans laquelle il relatait l'isolement, au moyen d'une méthode personnelle, d'un chlorhydrate dont les valeurs analytiques s'accordent avec celles que cet auteur avait données pour le chlorhydrate de corynan-

- (1) M.-J. JANOT et R. GOUTAREL, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, 206, 1183-1185.
- (2) E. FOURNEAU, *C. R. Ac. Sc.*, 1909, 148, 1770-1772.
- (3) RAYMOND-HAMET, *C. R. Ac. Sc.*, 1933, 197, 860-862.
- (4) P. KARRER et H. SALOMON, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 1059-1062.
- (5) RAYMOND HAMET, *J. Pharm. Chim.* (8), 1938, 28, 138.

théine. Le pouvoir rotatoire indiqué pour ce chlorhydrate est de  $+ 27^\circ$ , dans le méthanol. A partir de ce chlorhydrate, M. Raymond-Hamet a préparé une base cristallisée, dont le pouvoir rotatoire n'est pas mentionné, mais qui donne naissance à un chlorhydrate identique au chlorhydrate initial.

Enfin, à la séance du 4 juin 1941 de la même Société, M. Raymond-Hamet fait connaître qu'il a isolé, à partir des écorces d'une espèce voisine *Pseudocinchona pachyceras* A. Chev., un chlorhydrate de corynanthéine extrêmement pur, obtenu d'emblée, et dont le pouvoir rotatoire est de  $+ 40^\circ,5$ , mais la nature du solvant n'est pas précisée.

Il semble donc régner une certaine imprécision, voire même confusion, en ce qui touche le pouvoir rotatoire de la base cristallisée dextrogyre dans le méthanol (ainsi que de son chlorhydrate) isolée des écorces du *Pseudocinchona africana* A. Chev.

A cette base, nous avons conservé le nom de corynanthéine, bien que ce nom donné par P. Karrer et H. Salomon se rapporte à un mélange d'alcaloïdes amorphes, mais en y ajoutant le qualificatif indispensable de *cristallisée*.

Pour bien montrer que la corynanthéine cristallisée est une espèce chimique pure, les opérations suivantes ont été réalisées :

1° Après cinq traitements d'écorces de *Pseudocinchona africana* A. Chev., de différentes origines ou de résidus industriels de la préparation de la corynanthine, nous sommes arrivés à une seule et même corynanthéine cristallisée, qui, après dessiccation de 24 heures, dans le vide, sur l'anhydride phosphorique, présentait un pouvoir rotatoire oscillant entre  $+ 27^\circ,7$  et  $+ 28^\circ,5$ , observé dans le méthanol, et pour une concentration très voisine de 1 0/0 ;

2° En partant de 16,45 g de corynanthéine cristallisée  $(\alpha)_D^{20} = + 27^\circ,7$  trois cristallisations fractionnées dans l'alcool éthylique ont abouti à la récolte de 12 g d'une base cristallisée dont le pouvoir rotatoire est de  $(\alpha)_D^{20} = + 28^\circ,1$  c'est-à-dire, aux erreurs d'expérience près, celui du point de départ.

Chemin faisant, la base retenue en solution, dans les trois solutions mères de cristallisation, a été transformée en chlorhydrate dont les pouvoirs rotatoires respectifs, dans le méthanol (6), se sont ainsi répartis :

|                                                             | $[\alpha]_D^{20}$ |
|-------------------------------------------------------------|-------------------|
| Chlorhydrate de la corynanthéine cristallisée initiale..... | $+ 43^\circ,4$    |
| — — première solution mère.....                             | $+ 43^\circ,1$    |
| — — seconde solution mère.....                              | $+ 43^\circ,7$    |
| — — troisième solution mère.....                            | $+ 43^\circ,8$    |

Cette tentative de fractionnement a donc échoué.

La corynanthéine cristallisée et son chlorhydrate cristallisé sont donc des espèces définies.

(6) Tous les pouvoirs rotatoires ont été observés sur des solutions incolores dans le méthanol (alcool méthylique à 99°,5, exempt d'acétone) à une concentration très proche de 1 0/0 sur des produits desséchés dans le vide en présence d'anhydride phosphorique. La source lumineuse est une lampe à vapeur de sodium.



3° A partir de la corynanthéine cristallisée  $(\alpha)_D^{20} = +28^{\circ},1$ , on a préparé directement le chlorhydrate cristallisé dont le pouvoir rotatoire a été trouvé égal à  $(\alpha)_D^{20} = +43^{\circ},7$ , puis la base a été régénérée, tout d'abord obtenue amorphe  $(\alpha)_D^{20} = +28^{\circ},4$ , puis amenée à l'état cristallisé suivant la technique indiquée (1) et (7), avec un pouvoir rotatoire  $(\alpha)_D^{20} = +28^{\circ},8$ .

**Conclusion :** La seule base cristallisée, dextrogyre dans le méthanol, isolée jusqu'alors du groupe des alcaloïdes amorphes retirés des écorces de *Pseudocinchona africana* A. Chev., a un pouvoir rotatoire variant très peu en dépit de tentatives répétées de fractionnement et se situant à  $(\alpha)_D^{20} = +28^{\circ},1$  à  $+28^{\circ},8$  (erreurs inhérentes aux lectures polarimétriques). Le chlorhydrate correspondant a un pouvoir rotatoire compris entre  $(\alpha)_D^{20} = +43^{\circ},1$  et  $+43^{\circ},8$ .

Nous proposons de donner à cet alcaloïde, tant que sa structure ne sera pas définitivement élucidée, le nom de *corynanthéine cristallisée* et à son chlorhydrate celui de *chlorhydrate de la corynanthéine cristallisée*.

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

## BIBLIOGRAPHIE

**Die Darstellung der Metalle im Laboratorium.** (La préparation des métaux au laboratoire), par le Dr Herbert FUNK, professeur à l'Ecole Technique de Munich. Enke's Bibliothek für Chemie und Technik. Verlag von Ferdinand Enke Stuttgart, 1938. 1 vol. 184 p., 11 fig.

Cet ouvrage dont nous rendons compte tardivement par suite des événements actuels fait partie de l'importante collection chimique et technique publiée sous la direction du Pr-Dr Ludwig Vanino. On y trouvera un exposé très complet des méthodes de préparations de tous les métaux depuis les alcalins jusqu'à l'uranium. Il débute par un exposé général sur les procédés les plus courants : réduction par l'hydrogène, aluminothermie, électrolyse, ainsi que sur la fusion des métaux. Chaque métal fait ensuite l'objet d'un chapitre spécial débutant par un résumé sur son origine, ses alliages et ses propriétés physiques les plus importantes et se continuant par la description des principales méthodes de préparation par voie chimique et par voie électrolytique et par l'obtention du métal à l'état colloïdal.

Les méthodes de préparation, comprenant les plus récentes, sont décrites avec clarté, de nombreuses indications pratiques sont fournies. Enfin l'ouvrage est abondamment pourvu de références bibliographiques comportant à la fois des mémoires originaux et des brevets.

(7) R. GOUTAREL, Thèse doct. Médecine, Paris, 1939, 68 p. Jouve et Co, éditeur.

Il n'est pas douteux que ce livre rendra au point de vue technique de nombreux services dans les laboratoires de chimie minérale qui pourront l'utiliser comme monographie et comme manuel pratique.

G. C.

**Gaananalyse. Methoden der Arbeitspraxis unter Berücksichtigung der physiologischen Wirkungen der Gase ;** par BAYER F. (Die chemische Analyse, herausgeg. von W. Böttger, XXXIX. Band), 2<sup>e</sup> édit., 1 vol. in-8°, in-8°, XII + 314 p., 122 fig., 36 tabl., Ferdinand Enke, édit., STUTTGART, 1941, br. 25 rmk., rel. 27 rmk.

Dans le présent ouvrage, intitulé : « Analyse des gaz, Méthodes pratiques de travail et examen de l'action physiologique des gaz », l'auteur a conservé le plan général de la première édition : exposé d'un minimum de généralités sur l'appareillage utilisé dans l'analyse des gaz et présentation, à l'occasion de l'étude des différents gaz, des nombreuses méthodes et appareils que l'analyse de ces divers composés exige. Une vingtaine de pages sont consacrées à l'action physiologique des gaz, mais la partie « analyse des gaz de combats » a été écartée, étant donné qu'elle aurait demandé un trop grand développement.

Cette réédition qui contient plus de 400 références bibliographique est naturellement mise à jour, et parmi les chapitres auxquels l'auteur a cru devoir donner un développement plus étendu, nous indiquerons ceux relatifs aux hydrocarbures, à l'analyse des traces de gaz par des microméthodes et à l'extraction des gaz des métaux et du verre.

**D'Arsonval. Une vie. Une époque ;** par CHAUVOIS L., 1851-1940, 1 vol. 12 × 19, 152 p., phot., Librairie Pion. Paris, 1941, br. 15 fr.

Né le 8 juin 1851. dans le domaine familial de la Borie en Limousin, l'illustre savant Arsène d'Arsonval, s'est éteint dans sa maison natale le 31 décembre 1940. C'est au paysages de sa province natale, « qu'il adorait contempler du haut de ses montagnes » qu'il devait, disait-il, sa tendance à n'avoir pas pu se spécialiser de n'avoir pu limiter son horizon à un coin étroit de la science. Cette tendance explique les aspects très divers du génie créateur d'Arsonval et les découvertes multiples qu'il fit au cours d'une longue vie consacrée entièrement à la science. Ce sont les étapes de cette noble vie que nous retrace le Dr Chauvois, dans ce livre très intéressant, où le récit est agrémenté d'anecdotes dont certaines sont contées par d'Arsonval, lui-même.

# LES CARBURANTS DE REMPLACEMENT

Conférence faite devant la Société chimique de France,  
le 28 février 1941,

Par M. G. DUPONT,  
Professeur à l'Ecole Normale Supérieure.

---

Dans la pénurie actuelle de toutes choses, le pays tourne ses yeux vers ses chimistes, espérant d'eux des solutions susceptibles d'améliorer son sort. Un des domaines dans lesquels se fait le plus sentir l'arrêt des importations, est celui des transports, et le problème des carburants de remplacement est un de ceux qui se posent aux physiciens et aux chimistes avec le plus d'acuité. Je veux, Messieurs, bien que d'autres eussent été mieux qualifiés que moi pour le faire, vous indiquer *dans leurs grandes lignes* les données du problème et les solutions qui sont actuellement utilisées ou proposées. J'ose espérer que ces considérations pourront engager certains d'entre vous à s'intéresser à la question.

Au moment où j'ai fait inscrire cette conférence je n'avais pas encore connaissance du texte de celle qu'a présenté récemment un de nos plus brillants spécialistes dans ce sujet, M. Max Serruys, au Centre de Perfectionnement de la Chimie; j'aurais dans ce cas peut-être hésité à venir, avec beaucoup moins de compétence, aborder ici le même sujet. Pour échapper à ce reproche j'utiliserai largement les résultats des calculs si brillamment développés par M. Serruys, je renverrai ceux d'entre vous qui voudraient l'étudier plus à fond à ce travail magistral et je m'efforcerai de montrer comment, pour aborder le côté chimique de la question, ces résultats peuvent offrir une aide précieuse.

## GÉNÉRALITÉS.

Un carburant de remplacement, pour être utilisable dans les moteurs ordinaires de nos voitures ou de nos avions, doit remplir un certain nombre de conditions :

1° Il doit donner avec l'air un mélange tonnant; sa tension de vapeur doit, en outre, être assez élevée et de chaleur de volatilisation assez faible pour que, dans les conditions où se produit l'allumage, particulièrement au départ, le mélange tonnant théorique soit gazeux. Cette condition fait éliminer les corps peu volatils; les carburants remplis par certains corps tels que les

alcools et il en résulte qu'avec ceux-ci le départ à froid est difficile; elle n'est pas remplie du tout par l'ammoniac qui ne donne pas, avec l'air de mélange tonnant. Mais on doit ajouter de suite que l'on pourra, dans ces derniers cas, rendre avantageusement utilisables ces produits en les associant à d'autres corps de pouvoirs calorifiques plus élevés: un carbure d'hydrogène ou un éther-oxyde par exemple.

2° *Les carburants ne doivent pas encrasser les moteurs* et cette condition nous conduit à éliminer généralement les combustibles non saturés, malgré leur pouvoir indétonant souvent très élevé.

3° *Les carburants de remplacement ne doivent pas réduire ou doivent réduire le moins possible, la puissance du moteur.*

4° *La consommation du carburant en kg. ou en m<sup>3</sup> par cheval-heure, et la dépense correspondante ont évidemment une grande importance pour l'usager.*

5° *Enfin, en ce qui concerne les carburants gazeux, il est essentiel d'envisager le poids et l'encombrement de leurs générateurs ou des récipients qui les contiennent et le rayon d'action qu'ils permettent d'assurer à un véhicule déterminé.*

Ce sont ces trois derniers points que je veux étudier ici.

Les critères qui permettent de comparer le mieux les divers carburants sont les suivants:

a) *le pouvoir calorifique inférieur*, c'est-à-dire le nombre de calories dégagées par la combustion à la température considérée de 1 k. du carburant liquide ou de 1 m<sup>3</sup> du carburant gazeux (l'eau formée étant supposée maintenue à l'état de vapeur). Cette donnée est indiquée dans la colonne 2 du tableau I.

b) *le pouvoir calorifique du mélange tonnant théorique* de vapeur et d'air (col 3).

c) *la « force » du mélange tonnant*, c'est-à-dire le coefficient par lequel est multipliée la pression de ce mélange tonnant par l'effet de l'explosion à volume constant (col. 4); coefficient que l'on peut aisément déterminer en tenant compte, d'une part de la variation du nombre de molécules sous l'effet de l'explosion, d'autre part de la température de combustion à volume constant.

A ces données M. Serruys ajoute les suivantes qu'il a déduites d'une étude approfondie de la marche du moteur et qui définissent, avec une précision plus grande, la façon de se comporter au moteur des divers carburants.

d) *le taux de compression toléré au moteur C. F. R.* dans les conditions standard. Ce nombre varie, on le sait, énormément avec la nature du carburant et est caractérisé dans la pratique par le chiffre d'octane. Ce taux de compression ( $\rho_i$ ) est indiqué dans le col. 5 en limitant à 10 sa valeur pratique quand sa mesure dépasse cette limite.

e) *le rendement thermodynamique théorique.*

$$\eta = \frac{\mathcal{E}}{JQ} \quad \begin{array}{l} \mathcal{E} = \text{travail du moteur} \\ Q = \text{quantité de chaleur fournie par l'explosion.} \end{array}$$

On sait que ce rendement, qui peut être calculé d'après les données

décrit par le gaz, est lié au taux de compression du moteur. Dans la col. 6 est indiqué, d'après M. Serruys, le rendement  $\eta_6$  pour un taux de compression égal à 6 et dans la col. 7 sa valeur  $\eta_i$  pour le taux de compression  $p_i$ .

f) *le travail maximum  $W$  développé dans le moteur par la combustion d'un litre de mélange tonnant.* Dans la col. 8 ce travail est indiqué pour le taux de compression 6 et dans la col. 9 pour le taux  $p_i$ .

g) *enfin la consommation spécifique  $C_s$  en g par cheval-heure pour les liquides et en  $m^3$  pour les gaz, d'une part (col. 11) pour la compression 6, d'autre part (col. 12) pour la compression  $p_i$ .*

Ces résultats sont extrêmement instructifs et doivent constituer, pour la recherche des meilleures solutions, une règle de comparaison des plus précieuses.

Le pouvoir calorifique et la force du mélange tonnant varient en somme assez faiblement d'un carburant à l'autre (de 7,10 pour l'hydrogène à 9,15 pour l'acétylène) et ces données ne renseignent finalement qu'assez mal sur le comportement au moteur, car celui-ci est très fortement influencé par les autres facteurs et particulièrement par le rapport  $\gamma = \frac{C}{c}$  des chaleurs spécifiques à volume et à pression constant et par le taux de compression toléré qui influent l'un et l'autre sur le rendement thermodynamique.

Si nous considérons un taux de compression fixé à 6 par la construction du moteur, le *travail maximum  $W$*  développé par litre de cylindrée par l'explosion (travail qui doit caractériser, en première approximation du moins, la puissance du moteur) est voisin de 134 kgm pour les carbures liquides ; il est plus faible pour les carbures gazeux (123,5 pour le butane, 118,2 pour l'éthane, 106 pour le méthane) ; et plus faible encore pour l'ammoniac (104) pour l'oxyde de carbone (90,5) et surtout pour l'hydrogène (82,2). Au contraire, à ce point de vue, *les alcools, les éthers-oxydes, et surtout les cétones sont supérieurs aux carbures liquides.*

Si l'on peut accroître le taux de compression du moteur à la valeur tolérée par le carburant (en limitant celui-ci à 10) la position des carbures saturés gazeux est très fortement améliorée et le travail  $W$  devient, dans ces conditions, égal à celui donné par les essences à chiffre d'octane assez élevé. *L'acétylène* se classe mal à ce point de vue en raison du faible taux de compression toléré. Le travail maximum devient inférieur à celui donné par l'oxyde de carbone. L'ammoniac, au contraire, se classe aussi bien que le méthane et ce fait peut étonner à première vue.

Signalons d'ailleurs que ce taux de compression 10 choisi comme limite peut être très largement dépassé pour certains corps : avec le méthane et l'éthane, le taux limite est de 14 ou 15 (contre 7,7 toléré, dans les mêmes conditions, par l'isooctane).

Il y a lieu d'espérer que l'emploi de ces gaz pourra permettre, de ce fait, des progrès intéressants en aviation.

Quant à la *consommation spécifique*, elle est intéressante en ce qui concerne les liquides car elle permet de calculer le prix de revient du cheval-heure, mais elle l'est plus encore en ce qui con-

TABLEAU I. — *Caractéristiques de divers carburants purs.*

| Carburants                                                | Pouvoir calorifique inférieur<br>cm <sup>3</sup> -cal. par m <sup>3</sup><br>C.K.-cal. par K. | Pouvoir calorifique du mélange tonnant<br>théorique en cal. m <sup>3</sup> | Force du mélange tonnant (cm <sup>2</sup> d'accroiss. de la pression par l'explosion) | Taux de compress. maximum toléré au moteur C.F.R. (cond. standard avec limitat. à 10 $\eta_i$ ) | Rendement thermodynamique théorique (1) |                             |                            | Travail maxim. développé par la combustion (1) en kg par litre de mélange tonnant |                                |                                          | Consomm. spécifique théorique (1) en g de liquide par C.H. en m <sup>3</sup> de gaz par C.H. |                                          |                                          |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
|                                                           |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 | $p' \eta = 6$<br>$\eta_e$               | $p' \eta_i$<br>$\eta_i = 7$ | $p' \eta = 6$<br>$W_e = 8$ | $p' \eta_i$<br>$W_i = 9$                                                          | $p' \eta = 6$<br>$C_{e0} = 10$ | $p' \eta_i$<br>$C_{0i} = 11$             | $p' \eta = 6$<br>$C_{e0} = 10$                                                               | $p' \eta_i$<br>$C_{0i} = 11$             | $p' \eta = 6$<br>$C_{e0} = 10$           |
|                                                           |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| 1                                                         | 2                                                                                             | 3                                                                          | 4                                                                                     | 5                                                                                               | 6                                       | 7                           | 8                          | 9                                                                                 | 10                             | 11                                       | 12                                                                                           | 13                                       | 14                                       |
| H.....                                                    | 2,000 cm <sup>3</sup>                                                                         | 742 c.                                                                     | 7,10                                                                                  | 10                                                                                              | 0,406                                   | 6,487                       | 82,2                       | 106                                                                               | 0 m <sup>3</sup> 625           | 0 m <sup>3</sup> 582                     |                                                                                              |                                          |                                          |
| CO.....                                                   | 3,044 —                                                                                       | 869                                                                        | 7,38                                                                                  | 10                                                                                              | 0,386                                   | 6,445                       | 90,5                       | 110                                                                               | 0 m <sup>3</sup> 662           | 0 m <sup>3</sup> 562                     |                                                                                              |                                          |                                          |
| NH <sub>3</sub> .....                                     | 3,400 —                                                                                       | 717                                                                        | 7,68                                                                                  | 10                                                                                              | 0,409                                   | 6,490                       | 104                        | 128                                                                               | 0 m <sup>3</sup> 431           | 0 m <sup>3</sup> 380                     |                                                                                              |                                          |                                          |
|                                                           | 4,400 C.K.                                                                                    |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| Carbures                                                  |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| CH <sub>4</sub> .....                                     | 8,560 cm <sup>3</sup>                                                                         | 777                                                                        | 7,93                                                                                  | 10                                                                                              | 0,400                                   | 0,481                       | 100                        | 127,5                                                                             | 0 m <sup>3</sup> 186           | 0 m <sup>3</sup> 1531                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> .....                       | 11,980 C.K.                                                                                   | 1000                                                                       | 9,15                                                                                  | 4,95                                                                                            |                                         | 0,392                       |                            | 100                                                                               |                                | 0 m <sup>3</sup> 1382                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> .....                       | 11,610 C.K.                                                                                   | 826                                                                        | 8,34                                                                                  | 10                                                                                              | 0,400                                   | 0,481                       | 118,2                      | 142                                                                               | 0 m <sup>3</sup> 0889          | 0 m <sup>3</sup> 0824                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> .....                       | 15,270 cm <sup>3</sup>                                                                        | 849                                                                        | 8,50                                                                                  | 10                                                                                              | 0,400                                   | 0,481                       | 123,5                      | 148                                                                               | 0 m <sup>3</sup> 0533          | 0 m <sup>3</sup> 0445                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> .....                       | 28,400 cm <sup>3</sup>                                                                        |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....                      | 10,980 C.K.                                                                                   |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> { n..... }<br>{ iso..... } | 10,790 —                                                                                      | 865                                                                        | 8,63                                                                                  | 3,5<br>8,25                                                                                     | 0,397                                   | 0,479                       | 134                        | 161                                                                               | —                              | 186 g <sup>2</sup><br>146 g <sup>5</sup> | 186 g <sup>2</sup><br>146 g <sup>5</sup>                                                     | 186 g <sup>2</sup><br>146 g <sup>5</sup> | 186 g <sup>2</sup><br>146 g <sup>5</sup> |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> .....                       | 9,556 —                                                                                       | 864                                                                        | 8,58                                                                                  | 10                                                                                              | 0,395                                   | 0,461                       | 122,5                      | 152,5                                                                             | 106 g                          | 142 g                                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| Alcools                                                   |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| méthanol.....                                             | 4,693 —                                                                                       | 790                                                                        | 8,00                                                                                  | 10                                                                                              | 0,394                                   | 0,474                       | 136,5                      | 151,5                                                                             | 309 g                          | 257 g                                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| éthanol.....                                              | 6,410 —                                                                                       | 823                                                                        | 8,40                                                                                  | 10                                                                                              | 0,395                                   | 0,476                       | 136,5                      | 170,5                                                                             | 236 g                          | 197 g <sup>5</sup>                       |                                                                                              |                                          |                                          |
| Ethers-oxydes                                             |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| de méthyle.....                                           | 14,000 cm <sup>3</sup>                                                                        | 875                                                                        | 8,71                                                                                  | —                                                                                               | —                                       | —                           | —                          | —                                                                                 | —                              | —                                        |                                                                                              |                                          |                                          |
| d'éthyle.....                                             | 6,810 C.K.                                                                                    | 865                                                                        | 8,71                                                                                  | 3,5                                                                                             | —                                       | 0,300                       | —                          | 106,5                                                                             | —                              | 242 g                                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| d'isopropyle.....                                         | 8,742 —                                                                                       | —                                                                          | —                                                                                     | 9,25                                                                                            | 0,400                                   | 0,435                       | 144,5                      | 153,5                                                                             | 160 g                          | 159 g <sup>2</sup>                       |                                                                                              |                                          |                                          |
| Cétones                                                   |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| acétone.....                                              | 6,770 —                                                                                       | 835                                                                        | 8,32                                                                                  | 9,25                                                                                            | 0,403                                   | 0,472                       | 145,6                      | 170                                                                               | 216 g                          | 184 g <sup>2</sup>                       |                                                                                              |                                          |                                          |
| méthyléthylcétone.                                        | 7,596 —                                                                                       | —                                                                          | —                                                                                     | 9,0                                                                                             | 0,395                                   | 0,461                       | 146                        | 170,5                                                                             | 200 g                          | 171 g <sup>4</sup>                       |                                                                                              |                                          |                                          |
| oxyde de mesityle.                                        | 8,105 —                                                                                       | 605,5                                                                      | —                                                                                     | 9,0                                                                                             | 0,304                                   | 0,459                       | 142,5                      | 166                                                                               | 184 g                          | 158 g                                    |                                                                                              |                                          |                                          |
| Amines                                                    |                                                                                               |                                                                            |                                                                                       |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| méthylamine.....                                          | 8,290 —                                                                                       | 803                                                                        | 8,35                                                                                  |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| diméthylamine.....                                        | 9,460 —                                                                                       | 882                                                                        | 8,70                                                                                  |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |
| triméthylamine.....                                       | 10,000 —                                                                                      | 901                                                                        | 8,71                                                                                  |                                                                                                 |                                         |                             |                            |                                                                                   |                                |                                          |                                                                                              |                                          |                                          |

(1) D'après M. Serruys,  
Conf. au Centre de  
Perfectionnement de la Chimie,  
6 janvier 1941.

cerne les gaz en raison de leur encombrement et des difficultés de leur transport — nous y reviendrons.

Enfin M. Serruys a montré que le mélange des carburants se comporte souvent mieux que les carburants eux-mêmes.

Ces généralités étant données, nous allons étudier les sources de carburants que nous pouvons espérer trouver et exploiter dans la métropole.

On doit, en ce qui concerne leur application, les classer en 2 groupes :

1°) les carburants liquides, immédiatement utilisables dans les moteurs ordinaires.

2°) les carburants gazeux qui exigent une adaptation du véhicule (réservoirs à gaz comprimés ou liquéfiés ou générateurs et mélangeurs de gaz en remplacement du carburateur).

### I. — CARBURANTS LIQUIDES.

En ce qui concerne les divers types de carburants liquides, leur préparation est assez connue de mes auditeurs pour que je me contente de rappeler très rapidement leur sources.

1) *hydrocarbures*. — Le *benzène* et ses *homologues* constituent d'excellents carburants. Ils sont assez largement utilisés comme tels, le plus souvent en mélange avec de l'alcool. Malheureusement la production de benzol est, en France, assez limitée et d'ailleurs actuellement très réduite, et ce corps est d'autre part très utilisé tant comme solvant dans de multiples industries, que comme source de produits chimiques. On ne peut donc compter que sur un faible tonnage de benzol carburant.

Dans les pays riches en houille, ce matériau sert, on le sait, comme point de départ pour la préparation de carburants de synthèse : l'hydrogénation de la houille sous forte pression se pratique en France dans 3 ou 4 usines (Liévin, Béthune par exemple) ; l'hydrogénation de l'oxyde de carbone par le procédé Fischer-Tropsch est installée depuis 1937 par la Société Kuhlmann à Courrières. Mais en France ces solutions ne paraissent pas très recommandables car la France est déjà grosse importatrice de houille et la préparation de 1 kg de carburant liquide nécessite 5 à 6 kg de charbon : il vaut économiquement mieux, normalement, importer 1 kg. d'essence que 5 à 6 kg de charbon.

Pour la France, une solution plus satisfaisante paraît être la suivante : préparation de gaz à l'eau à partir du bois et utilisation de ce gaz pour la préparation de carburant par la méthode de Fischer-Tropsch ; cette solution est économique, car le carbone du bois est généralement moins cher que celui du coke utilisé dans les gazogènes ; en outre, le gaz produit est exempt de soufre, ce qui est un énorme avantage pour l'application du procédé catalytique. Le défaut de cette solution peut résider dans l'énorme volume de bois nécessaire pour une usine de quelque importance. On peut y remédier en partie en fournissant à l'usine et au gazogène lui-même les calories par des combustibles de

basse valeur tels que les lignites. Cette solution est actuellement à l'étude au Centre National de la Recherche Scientifique.

De toutes façons, ces réalisations demandent l'installation d'usines importantes, installations qu'il est peut être difficile d'envisager à brève échéance.

2) *L'alcool méthylique* est, nous l'avons vu, un carburant dont le seul défaut est le pouvoir calorifique bas, mais ce défaut peut être compensé par un prix de revient également bas. La matière première utilisée pour sa fabrication est encore ici le gaz à l'eau qui peut être obtenu soit à partir du charbon, soit à partir du bois. Nos usines d'ammoniac synthétique pourraient assez facilement s'équiper pour préparer de l'alcool méthylique. On pourrait, dans certains cas, économiser du charbon en fournissant l'appoint nécessaire d'hydrogène par l'électrolyse.

3) *L'alcool éthylique* est le carburant liquide que nous pouvons obtenir le plus rapidement en grosses quantités. Il est obtenu par fermentation des jus sucrés, mais quels jus sucrés peuvent être, au meilleur compte, obtenus en quantité illimitée ? Je ne puis pas ici entrer dans le détail d'une question assez controversée. Je vous donnerai cependant brièvement mon opinion :

a) l'hydrolyse du bois (procédés français Meunier, Junien, ou Fouque, procédés allemands Schöller ou Bergius, procédé italien Giordiani, etc.) exige malheureusement la création d'osines coûteuses. Les prix de revient restent en outre assez élevés (3 fr. le litre au moins à partir du bois à 100 fr. la tonne) et d'autre part le bois voit aujourd'hui ses usages se développer à tel point qu'il est à craindre que son prix ne soit généralement très supérieur à 100 francs.

b) les jus sucrés extraits de plantes annuelles paraissent offrir une solution sinon plus économique, du moins beaucoup plus rapide. La culture des betteraves peut être largement développée si on le désire ; c'est surtout une question de main-d'œuvre et d'engrais : 1 hectare de betteraves demi-sucrières peut produire annuellement 5 à 6 tonnes de sucre à l'hectare donnant 2,5 à 3 tonnes d'alcool, alors qu'un hectare de forêt fournit seulement annuellement 3 tonnes de bois conduisant à 800 kg. d'alcool : 400.000 hectares de betteraves pourraient nous fournir 1 million de tonnes de carburant. A côté de la betterave d'autres plantes peuvent donner des jus sucrés et de l'alcool dans des conditions quelquefois meilleures : tels sont le maïs sucrier et le sorgho sucrier ; tels sont encore, après saccharification, les graines diverses et les tubercules : pommes de terre, topinambours, etc...

4) *L'acétone et l'alcool butylique* sont obtenus à partir des matières amylacées, par la fermentation acétono-butylique. Signalons que l'alcool butylique est un tiers solvant excellent pour permettre l'introduction d'alcool méthylique dans l'essence, mélange avantageux comme carburant.

5) *Les cétones* enfin (mélanges d'acétone et de ses homologues) peuvent être produits par distillation sèche des sels de chaux obtenus par la fermentation butyrique des jus sucrés.



6) *Les éthers-oxydes*, dont nous avons indiqué les propriétés carburantes intéressantes, peuvent être obtenus aisément et économiquement par la déshydratation ménagée des alcools.

## II. — CARBURANTS GAZEUX.

En ce qui concerne les carburants gazeux, deux solutions se présentent :

1° Préparation du gaz carburant sur la voiture elle-même, c'est la solution des gazogènes.

2° Transport par la voiture de gaz préparés en usine et emmagasinés sous pression

Je vais brièvement envisager les deux groupes de procédés et indiquer les perfectionnements qui semblent possibles pour certaines solutions.

### A) *Les gazogènes.*

Le gazogène est un appareil qui, par une combustion ménagée du carburant solide (qui sera, dans la pratique automobile, le plus souvent du bois ou du charbon de bois) transforme intégralement celui-ci en un gaz carburant.

Un gazogène (fig. 1) est essentiellement constitué par une colonne de charbon au bas de laquelle on envoie l'air. Le charbon brûle en deux temps.

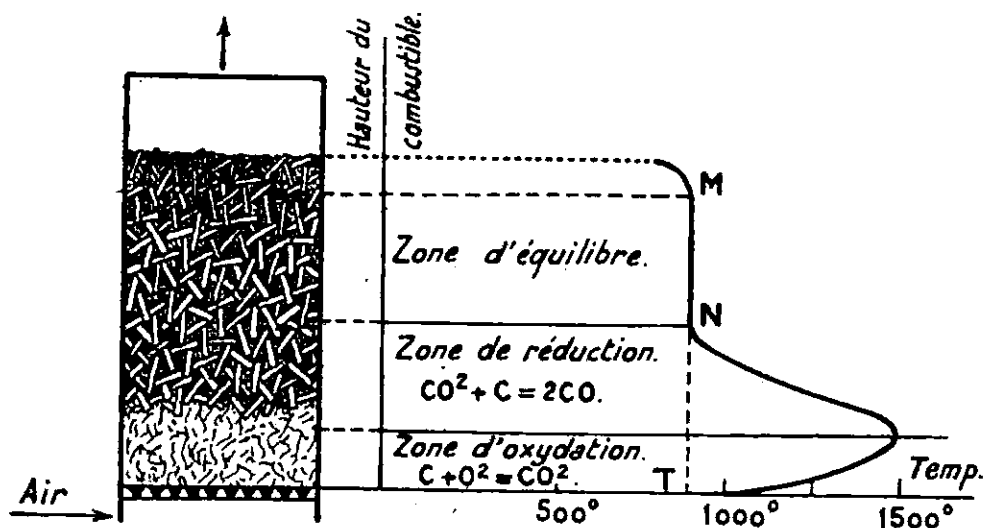
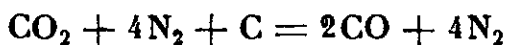


Fig. 1

Dans une première phase, il se forme du gaz carbonique, suivant l'équation :  $C + O_2 + 4N_2 = CO_2 + 4N_2$ .

Cette réaction, très exothermique, se produit au voisinage du point d'arrivée de l'air ; la température y est maximum : c'est la *zone d'oxydation*.

Dans la deuxième phase, le gaz carbonique, porté par la combustion au-dessus de 1000°, réagit à son tour sur le charbon en donnant de l'oxyde de carbone, mêlé d'azote :



Cette deuxième réaction est endothermique. Plus lente que la première elle se produit au delà de la zone d'oxydation et la température s'abaisse dans cette région; c'est la *zone de réduction*. La fig. 1, qui montre la distribution de la température dans le gazogène, met bien en relief l'existence de ces deux zones suivies d'une zone d'équilibre dans laquelle la température est constante.

Le gaz ainsi obtenu est ce que l'on appelle le *gaz pauvre*; son pouvoir calorifique ne dépasse pas 1.000 calories. Les caractéristiques du mélange tonnant théorique sont les suivantes :

|                                                                |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|
| Pouvoir calorifique du mélange tonnant.....                    | 553 c. |
| Température d'explosion à volume constant.....                 | 1620°  |
| Coefficient d'accroissement de la pression par l'explosion.... | 6,31   |

M. Serruys calcule en outre les critères suivants :

$$\begin{array}{llll} \rho_i = 10 & \alpha_0 = 0,394 & W_0 = 64 \text{ kgm } 5 & C_{\alpha_0} = 1 \text{ m}^3 \text{ 378} \\ & \alpha_i = 0,476 & W_i = 78 \text{ kgm } 1 & C_{\alpha_i} = 1 \text{ m}^3 \text{ 135} \end{array}$$

L'emploi de ce gaz pauvre entraînera donc une assez forte réduction de la puissance du moteur (plus de 50 0/0), réduction qui pourra être en partie rattrapée par un accroissement de la compression.

Dans la pratique, le charbon de bois contient, non seulement du carbone, mais encore de l'oxygène et de l'hydrogène. Par chauffage jusqu'à 1.000°, il perd de l'eau, des gaz et des goudrons. Dans le gazogène à flamme droite précédemment décrit, ces produits viendraient souiller le gaz obtenu. Pour éviter cela, on préfère utiliser les gazogènes à flamme renversée, dont la figure 2 donne le schéma; ici la zone d'oxydation est en A et tous les produits de distillation du charbon doivent la traverser : par l'effet de la haute température qui règne dans cette zone (12 à 1500°), ces produits se trouvent

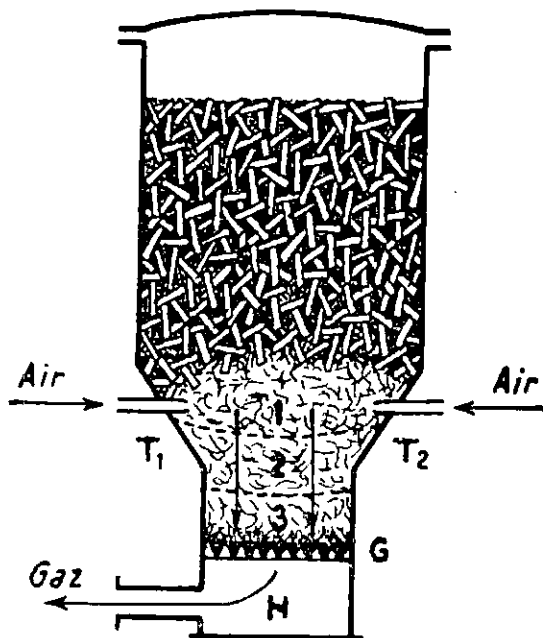


Fig. 2

transformés en gaz combustibles, particulièrement de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et un peu de méthane.

Enfin, le *gazogène à bois* sera, obligatoirement, un gazogène à flamme renversée, car ce combustible devra, avant de fournir le charbon qui subira la gazéification, abandonner par distillation les deux tiers de son poids de gaz, de vapeurs et de goudrons. Ces produits doivent traverser la zone d'oxydation afin d'y subir le cracking ou de réagir sur le charbon lui-même. Ici, la gazéification conduit, si elle est effectuée à une température convenable (au moins 900° dans la zone de réduction), à un gaz très différent du précédent. Le bois de pin anhydre, par exemple, conduira à un gaz contenant :

|                 |         |
|-----------------|---------|
| CO              | 29,8 %. |
| CO <sub>2</sub> | 5,8 %.  |
| H <sub>2</sub>  | 24,8 %. |
| N <sub>2</sub>  | 39,6 %. |

Les caractéristiques de ce gaz sont les suivantes :

|                                                                 |         |
|-----------------------------------------------------------------|---------|
| Pouvoir calorifique du gaz lui-même.....                        | 1540 c. |
| Pouvoir calorifique du mélange tonnant.....                     | 651 c.  |
| Coefficient d'accroissement de la pression par l'explosion..... | 8,64    |

Ce gaz est donc très nettement supérieur au gaz de charbon. Mais alors, direz-vous, faut-il préférer le bois au charbon de bois pour les gazogènes ? Ma conviction est que c'est, en effet, la solution indubitablement la meilleure, mais qu'il reste malheureusement encore à mettre au point le gazogène à bois, beaucoup trop délaissé jusqu'à ce jour. Voici les raisons que j'ai développées dans un fascicule qui vient de paraître (1), et que je vais résumer ici.

#### *Avantages et inconvénients respectifs du bois et du charbon de bois.*

Voici les inconvénients du charbon de bois :

1° Il est cher en raison des frais de préparation et de son faible rendement.

2° Il est sale, et c'est un gros défaut pour l'automobiliste ; il est friable ; enfin il est encombrant : l'équivalent calorifique de 1 litre d'essence occupe 7 à 9 litres. On peut atténuer fortement ces défauts en agglomérant le charbon. Il cesse alors d'être friable et l'équivalent de 1 litre d'essence n'occupe plus que 4 litres, mais ce traitement est coûteux car il exige une deuxième distillation.

3° Pour obtenir le charbon de bois il faut distiller le bois et cette opération correspond à un gaspillage inadmissible de calories :

100 kg de bois anhydre donneront au moteur, après gazéification, 386.000 calories.

Par carbonisation en vase clos, non comprise la dépense en combustible, ces 100 kg de bois ne donneront plus, poussier déduit, que 33 kg de charbon, c'est-à-dire au moteur, 189.000 calories.

(1) Le bois carburant, Librairie Gauthier-Villars, 1941.

Enfin, si comme cela se pratique malheureusement le plus souvent aujourd'hui, le charbon est fabriqué en meule ou, pis encore, dans les meules métalliques souvent conduites par des mains inexpertes, ces 100 kg de bois ne fourniront plus, *au maximum*, que 20 kg de charbon, donnant au moteur, 114.000 calories.

*C'est donc un gaspillage de plus des deux tiers des calories du bois qu'entraîne la pratique actuelle de la carbonisation en meule pour l'emploi du charbon au gazogène.*

Cette pratique paraîtra indéfendable dès que la consommation du bois se sera développée en raison des multiples emplois qui s'ouvrent pour ce matériau (particulièrement pour la fabrication de la cellulose et des pâtes à papier).

4° Enfin, nous l'avons dit, le gaz de bois donne un mélange tonnant nettement plus puissant que celui de charbon et la puissance du moteur est nettement améliorée.

*Mais alors quelle est la raison de la pratique actuelle ?*

C'est que la gazéification du bois est plus difficile à réaliser que celle du charbon : les réactions endothermiques correspondant à la transformation des produits de distillation tendent à abaisser la température de la zone de réduction au-dessous de 900°, température nécessaire pour avoir un gaz satisfaisant.

L'étude thermique montre qu'une *bonne gazéification du bois n'est réalisable que dans les conditions suivantes* :

1° Récupérer aussi strictement que possible toutes les calories emportées par les gaz et les utiliser pour échauffer l'air d'injection.

2° Utiliser du bois aussi sec que possible ou mieux du « bois torréfié » à 250° dont nous avons jadis montré les avantages à ce point de vue.

Le gaz de bois préparé en dehors de ces conditions contient de la vapeur d'eau et des goudrons, qui colmatent rapidement les filtres. L'épuration de ce gaz de bois est donc nettement plus difficile que celle du gaz de charbon.

Ces difficultés sont la raison pour laquelle le charbon est, jusqu'à ce jour, préféré au bois. Je suis convaincu qu'on peut, assez aisément les éliminer.

Mais pourquoi faire porter par le véhicule lui-même son usine à gaz ? Ne vaudrait-il pas mieux préparer celui-ci dans une vraie usine ? C'est ce que je vais envisager maintenant.

### B. Emploi des gaz comprimés.

Pour l'emploi des gaz sur les moteurs d'automobile, la première grosse difficulté consiste à emmagasiner ces gaz.

Pour les gaz non liquéfiables (hydrogène, oxyde de carbone, méthane), on aura intérêt, afin de réduire l'encombrement constitué par la réserve de gaz nécessaire pour assurer au véhicule un rayon d'action admissible, à comprimer ces gaz dans des

tubes sous de hautes pressions : 200 à 300 kg. Mais ceci n'est pas sans présenter quelques dangers.

Pour les gaz liquéfiables (ammoniac, butane, propane, éthane) le transport pourra se faire beaucoup plus avantageusement à l'état liquide, à des pressions plus raisonnables.

Comme réservoirs de gaz comprimés ou liquéfiés, 2 types sont utilisés :

a) Les tubes d'acier ordinaire ou d'acier spécial. Ils permettent les hautes pressions, mais ils sont lourds et leur explosion, lorsqu'elle se produit, entraîne la projection d'éclats dangereux.

b) Les tubes en métal léger frettés d'acier, tels que ceux imaginés et construits par M. Drouilly. Ces tubes conviennent particulièrement pour les gaz liquéfiés : un tube de 66 l timbré à 30 kg ne pèse que 15 kg.

Passons maintenant en revue les gaz qui pourront, dans la pratique, être utilisés comme carburants.

1° *Le gaz d'éclairage* d'abord. C'est la solution bon marché qui a trouvé immédiatement son application : partout où il y a une usine à gaz, on peut comprimer celui-ci à 200 ou 250 kg dans des tubes portés par la voiture ou le camion. Mais le rayon d'action est faible : une bouteille de 50 l pesant 75 kg contient, à 200 atm. 10 m<sup>3</sup> de gaz à 3960 c. soit l'équivalent calorifique de 5 l d'essence seulement.

Malgré ces défauts et le danger que présente l'emploi des hautes pressions cette solution est déjà assez largement utilisée.

2° *Le gaz à l'eau* est, lui, beaucoup moins favorable puisque, n'ayant comme pouvoir calorifique que 2.800 c. le contenu d'un tube de 50 l à 200 kg n'équivaudra calorifiquement qu'à 3,500 l d'essence. Quant au gaz pauvre, tel que le fournirait, en usine, un gazogène, son emploi ne paraît pas pouvoir être envisagé sous cette forme.

3° *L'acétylène*. — Je ne fais que signaler ici cette solution qui est déjà largement entrée dans la pratique malgré les deux inconvénients de ce gaz ; tendance au cognement et nécessité de le préparer directement sur le véhicule à moins de l'utiliser dissous dans l'acétone dans des bouteilles d'acier. Cette solution a évidemment le gros avantage d'être immédiatement applicable dans la limite où notre ravitaillement en carbure le permettra. Mais voici un autre emploi de l'acétylène qui nous semble plus intéressant.

4° *Gaz méthanisé et gaz éthanisé*. — Le gaz d'éclairage actuel contient des quantités massives d'oxyde de carbone et d'hydrogène. On a donc pensé à combiner l'un à l'autre (en présence de nickel réduit) pour obtenir du méthane. On obtient ainsi le gaz méthanisé qui a un pouvoir calorifique déjà nettement accru.

Nous avons récemment indiqué, dans un brevet pris par le Centre National de la Recherche Scientifique, un moyen qui permet de relever plus fortement encore la réserve de puissance emportée dans les tubes de gaz comprimés.

Nous avons, dans ce but, utilisé l'hydrogène contenu dans le gaz pour saturer de l'acétylène suivant la réaction :



On peut ainsi remplacer, l'hydrogène contenu dans le gaz par la moitié de son volume d'éthane. La composition et le pouvoir calorifique des gaz obtenus avec, en regard, la composition et le pouvoir calorifique des gaz de départ, sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II.

Effet de l'éthanisation sur quelques gaz.

- I. — Gaz de ville.  
II. — Gaz de haut fourneau.  
III. — Gaz à l'eau.

|                                                                             | Gaz avant éthanisation                                                                     |                                                               |                                                               | Gaz après éthanisation                                                                       |                                                                 |                                                               |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------|
|                                                                             | I                                                                                          | II                                                            | III                                                           |                                                                                              | I                                                               | II                                                            | III  |
| H <sub>2</sub> .....                                                        | 50,0                                                                                       | 53,0                                                          | 51,0                                                          | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ....                                                           | 33,3                                                            | 36,1                                                          | 34,2 |
| CH <sub>4</sub> ....                                                        | 20,0                                                                                       | 23,0                                                          | —                                                             | CH <sub>4</sub> ....                                                                         | 26,6                                                            | 36,3                                                          | —    |
| CO.....                                                                     | 17,0                                                                                       | 7,0                                                           | 40                                                            | CO.....                                                                                      | 22,7                                                            | 9,5                                                           | 53,7 |
| C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ..                                         | 2,0                                                                                        | 2,0                                                           | —                                                             | C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> ..                                                          | 2,7                                                             | 2,7                                                           | —    |
| CO <sub>2</sub> ....                                                        | 3,0                                                                                        | 2,5                                                           | 5                                                             | CO <sub>2</sub> ....                                                                         | 4,7                                                             | 3,4                                                           | 6,7  |
| N <sub>2</sub> + O.                                                         | 8,0                                                                                        | 12,5                                                          | 4                                                             | N <sub>2</sub> .....                                                                         | 10,7                                                            | 17,0                                                          | 4,4  |
| Pouvoir calorifique inférieur Pc....                                        | 3819                                                                                       | 3849                                                          | 2543                                                          | P.c. ....                                                                                    | 8396                                                            | 8793                                                          | 6656 |
| Rendement thermodynamique. ....                                             | $\left\{ \begin{array}{l} \eta_0 \dots 0,401 \\ \eta_{10} \dots 0,482 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,401 \\ 0,481 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,396 \\ 0,479 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \eta'_0 \dots 0,346 \\ \eta'_{10} \dots 0,429 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,394 \\ 0,475 \end{array} \right.$   | $\left\{ \begin{array}{l} 0,389 \\ 0,469 \end{array} \right.$ |      |
| Travail maximum dével.<br>par la comb. (cal. kg.<br>par l. de mélange)..... | $\left\{ \begin{array}{l} W_0 \dots 103,5 \\ W_{10} \dots 124 \end{array} \right.$         | $\left\{ \begin{array}{l} 88,2 \\ 106 \end{array} \right.$    | $\left\{ \begin{array}{l} 85 \\ 103 \end{array} \right.$      | $\left\{ \begin{array}{l} W'_0 \dots 121,0 \\ W'_{10} \dots 146,5 \end{array} \right.$       | $\left\{ \begin{array}{l} 97,5 \\ 117,5 \end{array} \right.$    | $\left\{ \begin{array}{l} 115 \\ 138,5 \end{array} \right.$   |      |
| Consommation spécifique<br>en m <sup>3</sup> par ch. heure.....             | $\left\{ \begin{array}{l} C_0 \dots 0,421 \\ C_{10} \dots 0,350 \end{array} \right.$       | $\left\{ \begin{array}{l} 0,416 \\ 0,347 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,716 \\ 0,583 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} C'_0 \dots 0,1735 \\ C'_{10} \dots 0,1435 \end{array} \right.$     | $\left\{ \begin{array}{l} 0,1608 \\ 0,1382 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 0,229 \\ 0,190 \end{array} \right.$ |      |
| Coefficient de réduction de la consommation :                               |                                                                                            |                                                               |                                                               | $\left\{ \begin{array}{l} \phi_0 \dots 0,41 \\ \phi_{10} \dots 0,41 \end{array} \right.$     | $\left\{ \begin{array}{l} 0,386 \\ 0,39 \end{array} \right.$    | $\left\{ \begin{array}{l} 0,326 \\ 0,318 \end{array} \right.$ |      |
| $\phi = \frac{C'}{C_0}$                                                     |                                                                                            |                                                               |                                                               |                                                                                              |                                                                 |                                                               |      |

Nous avons, dans le même tableau, indiqué les caractéristiques de puissance et de consommation calculées, pour ces mêmes gaz, par M. Serruys.

Le pouvoir calorifique des gaz est plus que doublé par l'éthanisation, et, si l'on tient compte de la compressibilité plus forte de l'éthane, c'est en réalité environ 3 fois plus de calories que l'on pourra introduire à 200 kg dans le tube conteneur. Mais, si l'on se rapporte aux critères de M. Serruys, les gaz éthanisés présentent des avantages encore supérieurs :

1° En ce qui concerne le *travail maximum* *W* qui passe, pour le gaz d'éclairage et la compression 6 par exemple, de 103,5 à 121,0 ; ce qui caractérise un accroissement notable de la puissance du moteur (qui égale celle obtenue avec le benzol).

2° En ce qui concerne la *consommation* qui, dans le cas du gaz de ville, est sensiblement réduite à 40 0/0 de sa valeur. En tenant compte de la compressibilité plus forte de l'éthane c'est sensiblement par 3 que se trouverait, multiplié le rayon d'action de la voiture par l'éthanisation préalable du gaz de ville.

L'hydrogénation peut théoriquement se faire à l'aide du nickel de Sabatier ou de celui de Raney, mais, dans la pratique, des difficultés se présentent que nous pensons avoir résolues. Disons de

suite que nous avons parfois jugé avantageux d'effectuer l'opération à une température telle que l'acétylène ne se transforme pas intégralement en éthane, mais partiellement en butane. Dans ce cas il reste une certaine proportion d'hydrogène non combiné, mais le pouvoir calorifique de l'ensemble reste pratiquement le même.

5° *L'éthane*. — Enfin, on peut envisager d'utiliser l'éthane lui-même, dont nous avons signalé les caractéristiques remarquables (tableau I). L'éthane a comme constantes critiques 32° et 49 atm.

On peut donc aisément le liquéfier et le conserver dans des bouteilles, à l'état liquide, à des pressions relativement basses.

On pourra préparer cet éthane pur, en l'extrayant des gaz éthanisés par une liquéfaction sélective : à partir du gaz d'éclairage éthanisé, par exemple, on pourra extraire 30 0/0 d'éthane (mêlé d'un peu de butane) et le résidu, qui aura encore un pouvoir calorifique de 5730 c. constituera, comprimé en bouteilles, un gaz très satisfaisant pour les camions (en tous cas plus satisfaisant que le gaz ordinaire à 3900 c.).

Mais une solution plus simple consistera à préparer cet éthane à partir de l'hydrogène là où celui-ci pourra être obtenu économiquement. Enfin ajoutons que, lorsque les conditions normales seront revenues et que nos usines de cracking fonctionneront à nouveau, les véhicules adaptés à l'emploi du gaz comprimé pourront trouver dans les gaz de cracking aujourd'hui brûlés sur place, une source très large soit d'éthane pur, soit de ce gaz mélangé d'éthylène, de propane et de méthane.

Les prescriptions du service des mines allemandes envisagent le transport de l'éthane liquide dans des bouteilles timbrées à 95 kg et contenant 300 g d'éthane par litre.

Mais dans le cas des moteurs d'avion, il sera facile, avant le départ, d'éviter un échauffement excessif et en vol l'évaporation du carburant abaissera encore sa température. Dans ce cas donc, des bouteilles timbrées à 60 kg ou même sans doute si on le désire, à 30 kg suffiront pour contenir leur volume d'éthane liquide de densité 0,35.

Et, ici, intervient le gros avantage déjà signalé que présente l'éthane de permettre d'utiliser un taux de compression sensiblement double de celui qui est toléré avec les essences à 100 d'octane. Il y a là, on peut l'espérer, la possibilité d'un nouveau et large progrès de l'aviation.

6° *L'ammoniac*. — Enfin, il nous reste à envisager l'emploi de l'ammoniac liquéfié, comme « carburant » sans carbone. L'ammoniac agit comme collecteur d'hydrogène. On n'avait guère envisagé jusqu'à ce jour son emploi dans les moteurs en raison du fait que le mélange d'air et d'ammoniac n'est pas détonant, mais on a reconnu qu'on pouvait lui donner cette propriété en mélangeant l'ammoniac à un gaz détonant comme l'hydrogène ou un carbure. Nous avons vu (tableau I) que, malgré son pouvoir calorifique assez faible, la force du gaz tonnant d'ammoniac est excellente. Le taux de compression toléré est, lui aussi, très satisfaisant. On est d'autre part heureusement étonné de constater que le travail maximum

développé au moteur par la combustion de l'ammoniac est presque aussi élevé que dans le cas du méthane; cependant il faut noter que la consommation spécifique est, en poids, 2,25 fois plus élevée qu'avec l'essence, elle est cependant inférieure à celle de l'alcool méthylique et de 36 0/0 seulement supérieure à celle de l'alcool éthylique.

L'ammoniac paraît donc pouvoir être avantageusement utilisé comme carburant. Il a l'énorme avantage d'être obtenu industriellement en quantités quasi-illimitées et de permettre d'envisager, en l'absence de tout pétrole, ou même de charbon, de satisfaire aux besoins des moteurs.

Un autre gros avantage de l'ammoniac est sa facile liquéfaction qui permet de le conserver à l'état liquide dans des bouteilles de métal léger timbrées à 30 kg.

Comme carburant entraîneur, Casale a, en Italie, préconisé l'hydrogène. Drouilly qui s'est attaché à la réalisation en France de cet emploi de l'ammoniac, préconise, comme gaz entraîneur, l'éthane. George Claude propose l'emploi de l'acétylène qui paraît également avantageux.

Enfin je puis signaler que nous étudions actuellement avec M. Drouilly une solution qui nous paraît préférable, celle qui consiste à utiliser l'oxyde de méthyle comme gaz entraîneur. Nous avons vu les caractéristiques de ce gaz dont le mélange tonnant possède une « force » très satisfaisante. En ce qui concerne son emploi comme gaz entraîneur avec l'ammoniac, il présente les avantages suivants :

a) Il est soluble à l'état liquide dans l'ammoniac et a l'avantage d'avoir un point d'ébullition très voisin du sien. Ceci permet d'enfermer les deux gaz liquéfiés dans les mêmes bouteilles, et d'éviter l'emploi très ennuyeux de deux séries de bouteilles nécessaires dans le cas où le gaz entraîneur est un carbure (1).

b) Il a en outre le gros avantage de pouvoir être préparé, en quantité illimitée, dans les mêmes usines que l'ammoniac, car il est produit par la déshydratation catalytique de l'alcool méthylique que beaucoup d'usines d'ammoniac préparent déjà. Ces usines pourraient donc directement fournir aux postes de distribution le mélange des gaz liquéfiés.

#### CONCLUSION.

Pour conclure ce rapide exposé, je dirai, en ce qui concerne le remplacement de l'essence dans les moteurs et en envisageant l'avenir des solutions indiquées, dans un temps où les combustibles liquides pourront à nouveau entrer en France.

1° Parmi les carburants liquides de remplacement l'emploi de l'alcool éthylique peut et doit être largement développé. L'alcool méthylique et les carbures d'hydrogène tirés de la houille ou du

(1) Il semble cependant que la solubilité de certains carbures dans l'ammoniac liquide, en particulier de l'acétylène et probablement de l'éthane, soit suffisante pour obtenir le résultat désiré.



bois offrent des solutions intéressantes mais que l'on ne peut espérer appliquer immédiatement puisque la fabrication de ces carburants demande la création d'assez grosses usines.

2° Les gazogènes semblent être une solution acceptable et économique, même dans les conditions normales, pour les véhicules de grandes puissances, camions, autobus, mais ceci à *condition d'utiliser les gazogènes à bois et, d'abord, de les perfectionner.*

Pour les véhicules légers, l'emploi d'un gazogène ne paraît pas être recommandable sauf peut-être en ce qui concerne de petits gazogènes fonctionnant avec des agglomérés de charbon.

3° L'emploi des gaz comprimés ou liquéfiés paraît présenter des perspectives plus intéressantes, du moins pour les véhicules légers :

*Le gaz de houille* comprimé n'est à mon avis qu'une solution temporaire. Le même *gaz éthanisé* est très supérieur puisque son emploi permet de tripler le rayon d'action du véhicule. L'emploi de l'*éthane* liquéfié paraît devoir présenter des avantages pour les moteurs d'avion, d'autant plus, qu'ultérieurement, les gaz de cracking pourront fournir des quantités énormes de ce gaz.

Enfin l'*ammoniac liquéfié* est une solution séduisante, puisque ce « carburant » sans carbone peut être obtenu uniquement avec de l'air, de l'eau et du courant électrique. Ce sera peut-être la solution pratique, quand les pnits de pétrole seront taris ! C'est en tous cas une solution intéressante dans les circonstances présentes.

En somme, avec un léger effort d'adaptation et surtout la ferme volonté d'obtenir une solution, nous pouvons envisager, pour un avenir prochain, la possibilité de ravitailler largement nos moteurs terrestres et aériens avec des produits uniquement nationaux : le bois, le gaz de houille, le carbure de calcium et l'ammoniac.

---

## EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

---

SÉANCE DU 13 JUIN 1941.

*Présidence de M. G. DUPONT, Président.*

ASSEMBLÉE GÉNÉRALE.

Les comptes de l'année 1940 et le budget prévisionnel pour 1941 sont approuvés à l'unanimité.

LE PRÉSIDENT remet les prix aux lauréats de la Société pour 1940 et 1941 :

Prix Adrian 1940 à M. G. PETIT.

Prix Adrian 1941 à M. J. CALAS.

Prix Leblanc 1940 à M. R. ROHMER.

Prix Schutzenberger 1941 à M. A. MARIE DE FICQUELMONT.

Les prix Ancel 1940 et 1941 n'ont pas été décernés.

ASSEMBLÉE ORDINAIRE.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre de la Société : M. MAZUYER.

Est présenté pour être nommé membre ; M. R. ROHMER, Docteur ès Sciences. Laboratoire de Chimie B, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5<sup>e</sup>), présenté par MM. HACKSPILL et P. JOLIBOIS.

La Société a reçu les thèses de Doctorat ès Sciences Physiques suivantes :

*Sur l'oxydation de l'hexadécane normal en système hétérogène*, par M. G. ARDITTI, Paris 1941.

*Contribution à l'étude des métaphosphates de sodium, de potassium et de calcium* par M. A. BOULLÉ, Ingénieur Chimiste I.C.P., Paris 1941.

La Société a reçu l'ouvrage suivant :

*La Matière. Tome I. Atomistique et Chimie Générale*, par R. RE-NAULT, Ingénieur, Professeur-interrogateur au Collège Sainte-Barbe. Préface de M<sup>me</sup> I. JOLIO-CURIE, Professeur à la Faculté des Sciences. Dunod, Editeur, Paris 1941.

*Sur l'hydrogène naissant*, par M. P. JOLIBOIS.

L'auteur expose les résultats positifs qu'il a obtenus en soumettant un certain nombre de substances comme l'hydroxyde cuivrique, le cyanure de cuivre, le chlorure d'argent à l'action de l'hydrogène électrolytique.

Cet hydrogène, grâce aux dispositifs décrits a été prélevé sur une cathode en fonctionnement et a été mis en présence des substances à réduire indépendamment de toute action électrique.

Ces résultats sont conformes à une théorie de l'électrolyse précédemment donnée par l'auteur ; dans cette théorie le dépôt des métaux par électrolyse est le résultat de l'action sur un oxyde de l'hydrogène naissant provenant de l'électrolyse de l'eau.

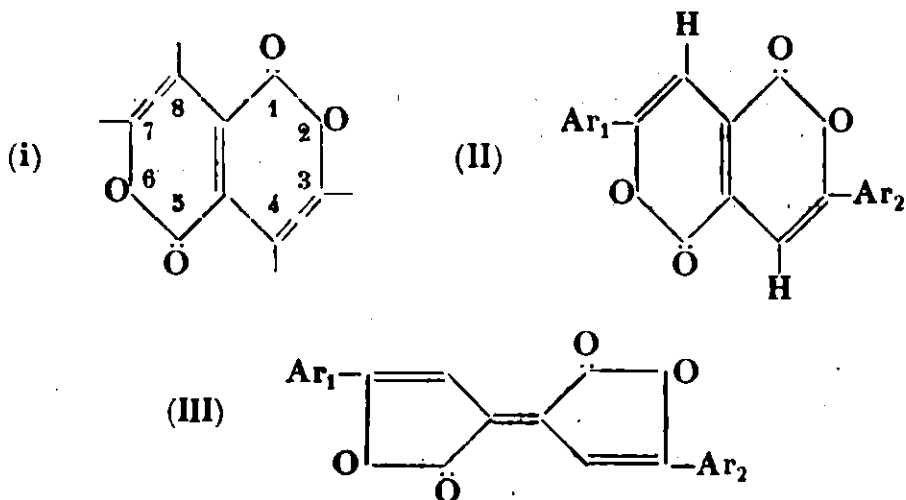
M. P. FRÉON fait un exposé sur « *le pouvoir rotatoire dans les dérivés organiques du deutérium* ».

De nombreux auteurs ont étudié les molécules du type :  $R_1R_2CHD$ , dans le but d'observer si ces corps sont dédoublables en isomères actifs. Tous les résultats montrent, qu'au moins à la précision des méthodes actuelles, on ne peut pas isoler de composés actifs de ce genre.

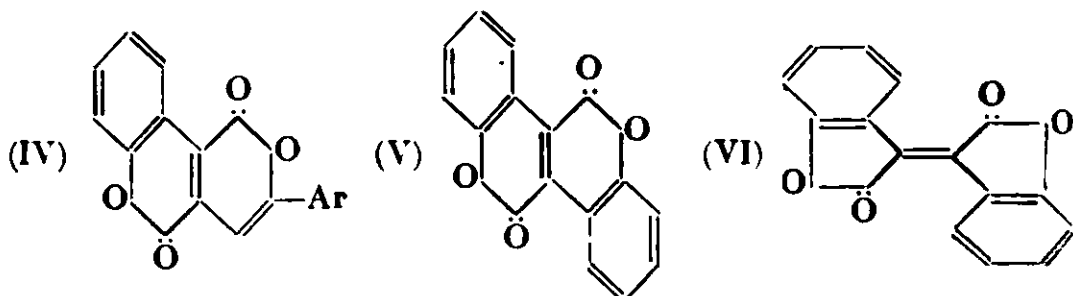
L'auteur montre que ce fait s'explique assez bien dans le cadre des théories récentes de Werner Kuhn sur le pouvoir rotatoire.

M. P. CHOVIN communique ses « *Recherches sur les lactones colorées. Sur deux isomères de l'oxindigo : la dibenzonaphtyrone et l'iso-oxindigo* ».

Les naphtyrone sont des dilactones ayant le squelette (I) ; les seules naphtyrone connues à l'heure actuelle sont caractérisées par les substituants suivants : en 4,8 : 2 atomes d'hydrogène ; en 3,7 : deux restes aryles. Ces diaryles naphtyrone sont des corps autrefois appelés colorants de Pechmann (II). Il leur correspond des isomères jaunes à constitution indigoïde (III) obtenus par ouverture des deux cycles de la naphtyrone et nouvelle cyclisation :



La synthèse des diarylnaphtyrones (II) se prête à une extension permettant d'obtenir des naphtyrones dans lesquelles soit l'un des deux aryles, soit les deux aryles, sont en position benzo. Les corps correspondants sont respectivement la phényl-3-benzo-7.8-naphtyrone (IV) et la dibenzonaphtyrone (V) :



Ce dernier corps est un isomère de l'oxindigo. On peut passer de (V) à un nouvel isomère (VI), lequel n'est autre que l'isooxindigo, isomère encore inconnu de l'oxindigo.

Les constitutions de ces produits sont discutées en détail.

M. Ch. PAQUOT fait une communication sur « l'oxydation des carbures cyclohexéniques ».

Exposé des résultats obtenus dans l'oxydation par l'oxygène en présence de phtalocyanine de nickel de carbures cyclohexéniques. En l'absence de solvant l'oxydation porte principalement sur le carbone situé en  $\alpha$  de la double liaison avec formation de cétone et d'un peu d'alcool  $\alpha$ -éthylénique. Elle porte d'autre part et pour une proportion moindre sur la double liaison avec formation d'époxy et de glycol. En milieu acétique l'oxydation est fortement diminuée et on constate la formation d'un cycle cyclopenténique.

*Présidence de M. VAVON, Vice-Président.*

M. J. AMIEL fait des remarques « au sujet d'une Note de M. Ch. PAQUOT sur la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures éthyléniques ».

Il suffit de jeter les yeux sur le diagramme représentant les expériences de M. Paquot (*C. R.*, 1941, **212**, 556) pour reconnaître que les réactions d'oxydation qu'il a étudiées présentent des caractères très nets de réactions à chaînes.

Or M. Paquot propose uniquement deux théories : l'une due à Mouren et Dufrasse qui indique une vitesse constamment décroissante, l'autre due à Dupont qui donne une variation parabolique avec maximum. Tandis que les courbes obtenues ressemblent tout à fait à celles que la théorie de Semenov permet de construire dans le cas de chaînes ramifiées, elles ne peuvent passer ni pour des paraboles, ni même pour des semblants de paraboles. On est donc surpris de lire que « la théorie de M. Dupont est beaucoup plus voisine de la réalité tout au moins dans toute la phase centrale de l'oxydation ». Si « le phénomène de l'oxydation est plus

compliqué que ne le supposent ces théories », comme l'indique M. Paquot, il existe par ailleurs des méthodes modernes mieux adaptées à l'étude de ces problèmes que les seuls raisonnements dont il est fait état dans cette Note. La théorie des chaînes dites « avec ramifications dégénérées » par exemple, permet, tout en conservant l'hypothèse d'un oxyde intermédiaire dont la vitesse de transformation joue un rôle prépondérant, d'interpréter correctement les résultats de M. Paquot.

Enfin les mesures de vitesses de réaction sont faites en suivant les variations de pression à volume constant ; cette méthode, souvent employée, mériterait à mon avis d'être complétée par une analyse des produits gazeux ou à forte tension de vapeur formés pendant l'oxydation. M. Paquot suppose que ceux-ci se forment « proportionnellement au produit principal de la réaction ». Si ceci n'est pas absolument impossible, ce n'est généralement pas le cas. J'ai montré qu'en général la proportion d'oxyde de carbone n'obéit pas à cette hypothèse. Par ailleurs, la concentration d'autres produits : aldéhydes, alcools, acides demeure presque constante pendant une grande partie de l'oxydation d'hydrocarbures divers, ce qui rejoint la méthode dite « de l'état stationnaire » préconisée vers 1913 par Bodenstein.

---

SÉANCE DU 27 JUIN 1941.

*Présidence de M. VAVON. Vice-Président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre : M. ROHMER.

Est présenté pour être nommé Membre :

M. JARRIGON (André), 14, rue de Strasbourg, Asnières (Seine), présenté par MM. DUFRAISSE et LE BRAS.

M. le Président donne la parole à M. DELÉPINE qui fait part de la mort de notre collègue belge le professeur F. SWARTS et lit la notice suivante :

Nous venons d'apprendre bien tardivement la mort de Frédéric-Jean-Edmond SWARTS, membre d'honneur de notre Société, membre correspondant de la Section de Chimie de l'Académie des Sciences. Né le 2 septembre 1866 à Ixelles (Belgique), SWARTS est décédé le 6 septembre 1940, à Gand où sa carrière scientifique s'est déroulée entièrement. Après des études de sciences et de médecine, il était en effet, devenu, dès 1885, préparateur chez son père, Théodore, qui ens

lui succéda en 1903 comme professeur ; lors de sa retraite, il y a quelques années, il fut nommé professeur émérite et continua d'habiter Gand.

SWARTS a consacré pour ainsi dire sa vie aux composés organiques fluorés et s'est acquis dans ce domaine une renommée universelle. On s'était à peine occupé de ces composés avant lui ; c'est que leur préparation est effectivement beaucoup plus pénible que celle des composés halogénés correspondants. Pour prendre un exemple bien simple, s'il est aisé de faire agir le chlore, le brome, l'iode ou leurs hydracides sur des hydrocarbures saturés ou non ou sur des alcools, dans des vaisseaux de verre courants, il faut, le plus souvent, avec le fluor et l'acide fluorhydrique, des appareils de platine ou garnis de platine ; ces difficultés avaient été un des facteurs de l'abandon relatif des préparations fluorées. Il s'y ajoute la nature des réactions elles-mêmes, tantôt promptes et violentes, pratiquement impossibles à maîtriser avec le fluor, tantôt paresseuses avec l'acide fluorhydrique, sans compter les dangers inhérents à la causticité exceptionnelle de ces agents.

Nous citons ces quelques faits parmi d'innombrables observations pour situer les difficultés d'aborder le problème de la production des composés fluorés, en s'inspirant des analogies. Il fallait donc s'y prendre autrement et c'est à cela que s'est ingénié si heureusement SWARTS.

On arrive aux composés fluorés en remplaçant les autres halogènes déjà introduits, par double décomposition avec des fluorures métalliques ; le fluorure d'argent avait été utilisé, mais il n'est pas sans inconvénient, il est déliquescent et difficile à déshydrater. SWARTS le remplace par le fluorure mercureux ou le fluorure d'antimoine et prépare ainsi avantageusement les fluorures d'alcoyles, allant même jusqu'au fluorure de cétyle, l'acide fluoroacétique, l'alcool monofluoré, l'éther fluorallyléthylique, etc. Le fluorure d'antimoine à condition d'opérer avec un peu de brome permet également une grande variété de substitutions dans des composés polyhalogénés comme le bromure d'éthylène, l'acide trichloracétique, etc., et même sans brome, dans des composés aromatiques substitués latéralement. La fluoration sur le noyau aromatique se fait par l'intermédiaire des diazotiques. SWARTS apporta des précisions sur toutes ces réactions.

Ayant obtenu de nombreux composés fluorés, SWARTS en a dégagé les propriétés dominantes : la grande affinité du carbone pour le fluor fait que les composés fluorés sont indifférents à certaines hydrolyses et se comportent comme les corps complètement hydrogénés correspondants ; on peut attaquer certaines parties de la molécule en respectant la région fluorée (exemple toluène trifluoré  $C_6H_5.CF_3$  pour ainsi dire inattaquable, hydrogénable sans défluoration, trifluorotoluidine,  $NH_2.C_6H_4.CF_3$  transformable en acide trifluoroacétique) tandis que dans d'autres cas, c'est l'affinité du fluor pour l'hydrogène qui entre en jeu.

Parmi les corps préparés il en est un, du début des travaux de SWARTS (1895), l'acide fluoro-chloro-bromoacétique  $FClBrC.CO_2H$  qui attira momentanément l'attention des organiciciens. Sa neutralisa-

tion par la strychnine fournit deux sels distincts, manifestant ainsi l'asymétrie prévue. C'était le premier exemple d'un corps actif n'ayant que deux atomes de carbone. Théoriquement, par perte de  $\text{CO}_2$ , ou aurait dû avoir le fluoro-chloro-bromo-méthane actif; le carbure fut inactif.

Nous ne pouvons citer, à beaucoup près, tous les travaux de SWARTS. Mais nous devons ajouter qu'ayant créé de multiples représentants organiques fluorés, il a tenu à en établir les caractéristiques physicochimiques. A cet égard, nous lui devons des déterminations de la constante d'ionisation des acides fluorés, comparée à celles des acides simples ou substitués par les autres halogènes, des essais sur les aptitudes réactionnelles, des composés fluorés, leur thermochimie, leur réfractométrie; leurs températures d'ébullition. Chacun de ces domaines, avec des dizaines d'exemples, fut ainsi l'objet de réflexions que seul pouvait formuler celui qui les avait explorés.

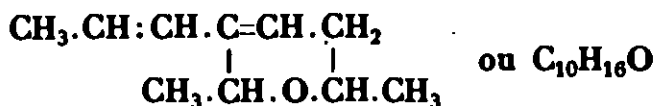
SWARTS était aussi admirable professeur qu'expérimentateur consommé. Il a laissé, de ses enseignements, un cours de Chimie générale qui parut en 1907-1908, cours que bien des étudiants français ont eu entre les mains et qui connut le succès de plusieurs éditions. Il fut même traduit en allemand et en italien.

SWARTS fut membre de l'Institut international de Chimie Solvay dès l'origine; lorsque sir William Pope quitta la présidence qu'il avait assumée si longtemps, ce fut à SWARTS que ses collègues la confièrent. Elle était en bonnes mains; aussi polyglotte que son prédécesseur, aussi érudit, d'une courtoisie aussi souriante, il dirigeait les débats avec autorité. C'est le dernier souvenir que nous avons remporté de lui, lors du Conseil tenu à la fin de l'année 1937.

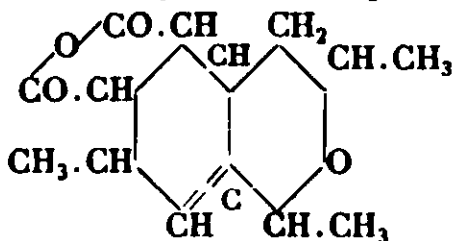
La disparition de SWARTS, qui avait tant contribué à l'éclat de la science belge, laisse un grand vide; nous nous unissons à nos collègues de Belgique pour déplorer la perte de ce grand savant.

M. COMPAGNON, au nom de M. DELÉPINE et au sien, fait une communication intitulée « *Propriété diénique de l'éthyl-4-époxy-1'.7-octadiène-2.6 ou diméthyl-2.6-propényl-3-dihydro-5.6-(1.2-pyran)* ».

Il s'agit du composé  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ , auquel Delépine avait attribué la constitution :



Si cette constitution est exacte, le composé  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  doit présenter les propriétés des diènes conjugués. Les auteurs l'ont effectivement combiné avec l'anhydride maléique et obtenu :



En réalité, il se forme deux isomères, dont l'un fournit aisément un anilide acide, transformable en phénylimide. On décrit les deux acides. Les nouveaux dérivés doivent être catalogués comme des tétrahydro-isochromanes (Voir les *C. R.*, 1941, 212, 1017).

**M. AMIEL** communique « *sur les concentrations des produits intermédiaires qui apparaissent au cours des combustions lentes* ».

Si on ne peut pas énoncer les lois universelles régissant les concentrations de ces produits intermédiaires, il existe plusieurs cas bien étudiés qui conduisent à des lois assez générales pour avoir une grande importance dans l'étude des combustions lentes.

1° La concentration de certains produits demeure faible, bien que ceux-ci exercent parfois une influence considérable sur la réaction :

a) La concentration des produits intermédiaires varie très peu vis-à-vis des variations de concentrations des produits initiaux et finaux : méthode de l'état stationnaire de Bodenstein ;

b) La concentration de certains produits (peroxydes par exemple) passe par un maximum assez aigu et les produits n'apparaissent qu'entre certaines limites de températures : cas envisagé notamment par Prettre.

2° Le rapport  $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$  est, en première approximation fonction de la quantité de produit oxydé (ou de la quantité d'oxygène fixé). Nouvelle loi que j'ai établie de 1929 à 1933 à partir de mes expériences sur le benzène. Différences entre cette loi et la notion expérimentale de faux équilibre, entre cette loi et la méthode de l'état stationnaire.

Conséquences relatives à la variation de  $\frac{dp}{dt}$  en fonction de la température,  $p$  étant la pression totale et  $t$  le temps.

**M. MORETTE** fait un exposé « *sur deux arséniures de vanadium* ».

Par l'action directe de l'arsenic sur le vanadium en tubes scellés sous vide, à 700-800°, ou par l'action des vapeurs d'arsenic sur le dichlorure ou le diiodure de vanadium, l'arséniure de vanadium  $\text{AsV}$  a été obtenu.

Celui-ci, au-dessus de 1000°, se dissocie et conduit à l'arséniure  $\text{AsV}_2$ .

Etude de quelques propriétés de ces deux corps.

---



## Société chimique de France. — Section de Lille.

SÉANCE DU 30 MAI 1941.

« *La débromuration par l'iodure de sodium de composés organiques possédant deux atomes de brome en position relative* »,  
par MM. A. LESPAGNOL et R. MERVILLE,

Les auteurs exposent les résultats d'expériences systématiques et montrent en particulier que la proximité d'un carboxyle augmente considérablement la vitesse de cette réaction. Ils indiquent une application au dosage de l'acide cinnamique.

« *Préparation de dérivés de la benzoxazolone* »,  
par MM. A. et L. LESPAGNOL et DURBET.

Ces composés sont doués de propriétés pharmacodynamiques.

*Sur la structure du pentachlorure d'antimoine*,  
par M. F. FRANÇOIS et M<sup>lle</sup> M. L. DELWAULLE.

Le spectre Raman du pentachlorure d'antimoine a déjà été décrit sans que l'étude de l'état de dépolarisation des raies ait été faite. Nous l'avons établi pour le pentachlorure liquide. La liqueur étant légèrement jaune nous avons utilisé comme raie excitatrice 5460 Å.

Le spectre obtenu :

184  $\text{cm}^{-1}$  (moyenne) dépolarisée 305  $\text{cm}^{-1}$  (moyenne) dépolarisée  
361 (forte) polarisée 399 (moyenne) dépolarisée n'a pas d'analogies  
avec celui de  $\text{PCl}_5$  liquide. Il n'est pas du type prévu pour un édifice  $\text{AX}_5$  (9 fréquences : 4 sont fortes et 5 faibles, 3 sont polarisées). Par contre il a tous les caractères du type  $\text{AX}_4$  (4 fréquences dont la plus intense est polarisée).

Cette étude permet d'établir la formule de constitution du pentachlorure d'antimoine liquide qui se trouve être :  $(\text{SbCl}_4)^+\text{Cl}^-$ .

Cet édifice est le même que celui trouvé pour  $\text{PCl}_5$  solide, MM. Moureu, Magat et Wetroff (*C. R.*, 1937, 205, 276).

*Sur la constitution des solutions alcooliques de chlorure et de bromure stanneux*, par M<sup>lle</sup> M. L. DELWAULLE et M. F. FRANÇOIS.

Le chlorure et le bromure stanneux fortement hydrolysés par l'eau se dissolvent sans hydrolyse dans les alcools anhydres : méthyliques..., décyliques. Nous avons soumis à l'effet Raman les solutions obtenues. Les spectres se présentent ainsi ;

|                                 |             |                |              |
|---------------------------------|-------------|----------------|--------------|
| SnCl <sub>2</sub> dans l'alcool | 122 diffuse | 240 dépolarisé | 290 polarisé |
| SnBr <sub>2</sub> —             | 85 —        | 187 —          | 211 —        |

Ils ne sont pas du type AX<sub>2</sub> :

Une molécule linéaire de ce genre n'a qu'une seule raie qui est polarisée.

Une molécule non linéaire a trois raies (une forte et deux très faibles) deux d'entre elles sont polarisées.

Ils sont au contraire tout à fait comparables à ceux que nous avons observés pour les solutions aqueuses d'halogénures d'étain dissous grâce à l'apport d'ions halogénés. Nous avons démontré qu'ils prouvaient alors l'existence d'ions (SnCl<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (SnBr<sub>3</sub>)<sup>-</sup>. Un léger décalage existe cependant par rapport aux fréquences précédemment citées.

Quant on dissout le chlorure et le bromure stanneux dans les alcools, ces molécules se dissocient donc partiellement donnant des ions halogènes qui sont captés par les molécules non dissociées donnant des ions (SnCl<sub>3</sub>)<sup>-</sup> et (SnBr<sub>3</sub>)<sup>-</sup>.

*Sur l'oxydation permanganique du naphthalène et de ses dérivés.*

MM. A. LEMAN et Ch. DEREMAUX communiquent :

Après avoir repris l'oxydation par MnO<sub>4</sub>K, en milieu neutre, du naphthalène et du β-naphtol, et obtenu à côté d'acide phtalonique (rendement 47 0/0 à partir du naphthalène et 7 0/0 à partir du β-naphtol) l'acide phtalique (16 0/0 à partir du naphthalène et 14 0/0 à partir du β-naphtol), nous avons spécialement étudié l'oxydation du β-naphtol en milieu sulfurique afin de déterminer l'influence de l'acidité du milieu sur le terme de la réaction. D'après nos premiers résultats :

— En milieu faiblement acide (1 molécule de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> par molécule de β-naphtol) il se formerait surtout de l'acide phtalique ;

— En milieu moyennement acide (4 à 8 mol) il y a combustion presque totale du β-naphtol ;

— Pour une concentration plus forte en acide l'oxydation est moins poussée et on doit obtenir des dérivés voisins des acides dioxytartrique et tartronique.

*Remarques sur le dosage de la cellulose.*

MM. A. LEMAN et M. AUBOURG communiquent :

Notre but était double, d'une part doser la cellulose du coton écriu provenant de la filature, d'autre part préparer de la cellulose pure.

Dans le dosage nous avons suivi la méthode classique à l'hypochlorite de sodium : après deux décreusages avec HONa à 1 0/0 suivis chaque fois d'un acidage avec ClH à 1 0/0, le fibre, encore grisâtre, est blanchie par chlorage avec ClONa à 7 g de Cl actif au

litre; l'excès de Cl est détruit par  $H_2O_2$ , puis les sels fixés par la fibre sont éliminés par lavages à l'eau bouillante.

Nous avons remarqué qu'il y avait avantage à opérer le décreusage à l'abri de l'air. Mais c'est la dessiccation surtout qui exige des précautions. La dessiccation à 100-105° conduit à des fibres friables et roussies en certains endroits; il vaut mieux dessécher d'abord partiellement vers 60-70°. Le rendement en cellulose pure est donné par le poids après refroidissement non pas à l'air, le coton reprenant de l'humidité, mais au dessiccateur (à  $Cl_2Ca$  de préférence à  $SO_4H_2$ ).

Une indication précieuse sur l'état de pureté de la cellulose est fournie par l'indice de cuivre; il est préférable d'effectuer l'opération à l'abri de l'air, et nous avons étudié l'influence du temps de réaction: 3 heures, au minimum, sont nécessaires.

---

---

## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

---

### N° 58. — Sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs ; par M. R. LOISY (\*).

(28.2.1941.)

A la suite de mesures d'humidités d'équilibre, de mesures thermométriques, de déterminations de volume au pycnomètre dans l'eau ou le mercure, on est arrivé aux conclusions suivantes relativement à la nature de l'absorption de l'eau par le charbon.

L'absorption de l'eau donne lieu à deux phénomènes distincts. Le premier consiste en une simple pénétration de l'eau dans les pores du charbon. Il ne donne lieu à des effets notables que dans le cas de l'eau liquide et le dégagement de chaleur qui l'accompagne est très faible ou nul.

Le second se produit aussi bien avec la vapeur d'eau qu'avec l'eau liquide et il est accompagné d'un échauffement marqué. Il consisterait, conformément à la théorie de la persorption de Mac Bain, en une pénétration des molécules d'eau dans la substance du charbon actif. Cette pénétration n'intéresserait que les couches superficielles des parois des pores du charbon. Ce phénomène qui s'accompagne d'un gonflement présenterait quelque analogie avec la formation d'une gelée.

La quantité d'eau susceptible d'être absorbée dans le premier phénomène est à peu près moitié de celle qui peut être fixée par absorption en phase gazeuse.

En vue d'obtenir quelques précisions sur la nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs, on a effectué les mesures suivantes :

1° Mesures d'humidité d'équilibre dans des atmosphères de degrés hygrométriques voisins de 100.

2° Mesures d'élévation de température par mouillage de charbons plus ou moins imprégnés d'eau.

3° Mesures de volume effectuées dans un pycnomètre avec l'eau et avec le mercure comme liquide pycnométrique.

Après avoir donné quelques indications sur la nature des charbons utilisés, on va exposer les résultats obtenus dans ces 3 sortes de mesure.

#### *Nature des charbons utilisés.*

Les essais ont porté sur 2 produits soigneusement homogénéisés, préparés par activation à la vapeur d'eau.

Ces charbons actifs possédaient les caractéristiques suivantes :

(\*) Pli cacheté n° 816 (1<sup>er</sup> Avril 1940).

*Charbon A.* — Faible degré d'activation. Densité apparente : 0,543.

*Charbon B.* — Fort degré d'activation. Densité apparente : 0,438.

La granulation de ces produits était comprise entre les numéros 8 et 16 de la série de Renard.

### *Mesures d'humidités d'équilibre.*

*Mode opératoire.* — On étend une couche de charbon à étudier dans un petit cristalloir que l'on dispose dans un dessiccateur à vide. Ce dessiccateur contient une solution d'acide sulfurique dont la tension de vapeur d'eau correspond à un certain degré hygrométrique (solution à 10°,1 B, pour un degré hygrométrique voisin de 95 aux températures de 1° et 20°. Solution à 16°,2 B pour degré hygrométrique voisin de 90 aux mêmes températures).

On fait le vide dans le dessiccateur et on le place dans un thermostat à 20°. On suit la montée d'humidité des charbons. Quand on atteint la constance du poids, on dispose le dessiccateur dans une enceinte maintenue à 1°. Le poids du charbon augmente à nouveau. Quand il ne varie plus, on note la variation de poids qui a résulté de la variation imposée à la température. On mesure ainsi directement la variation de l'humidité d'équilibre du charbon lorsque la température passe de 20° à 1°. Un séchage à 110° à poids constant permet ensuite d'obtenir la valeur des humidités d'équilibre.

### *Résultats obtenus.*

Ils sont consignés dans le tableau I.

Par extrapolation, on peut tirer de ces résultats les humidités d'équilibre correspondant au degré hygrométrique 100. Les chiffres obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU I.

| Nature<br>des charbons | Humidité<br>d'équilibre pour<br>le degré<br>hygrométrique 00<br>et les<br>températures de |       | Humidité<br>d'équilibre pour<br>le degré<br>hygrométrique 95<br>et les<br>températures de |       | Variation<br>de l'humidité<br>d'équilibre<br>pour le degré<br>hygrométrique 90<br>lorsque<br>la température<br>varie de 20° à 1° | Variation<br>de l'humidité<br>d'équilibre<br>pour le degré<br>hygrométrique 95<br>lorsque<br>la température<br>varie de 20° à 1° |
|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                        | 1°                                                                                        | 20°   | 1°                                                                                        | 20°   |                                                                                                                                  |                                                                                                                                  |
|                        | en cm <sup>3</sup> d'eau par 100 g. de charbon sec                                        |       |                                                                                           |       |                                                                                                                                  |                                                                                                                                  |
| Charbon A.....         | 32,4                                                                                      | 31,5  | 33,0                                                                                      | 32,18 | 0,9                                                                                                                              | 0,82                                                                                                                             |
| Charbon B.....         | 50,2                                                                                      | 49,02 | 52,0                                                                                      | 50,95 | 1,18                                                                                                                             | 1,05                                                                                                                             |

TABLEAU II.

| Nature des charbons | Humidité d'équilibre<br>pour le degré hygrométrique 100<br>et les températures de |       | Variation de l'humidité d'équilibre<br>pour le degré hygrométrique 100<br>lorsque la température<br>varie de 20° à 1° |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | 1°                                                                                | 20°   |                                                                                                                       |
|                     | en cm <sup>3</sup> d'eau par 100 g. de charbon sec                                |       |                                                                                                                       |
| Charbon A.....      | 33,6                                                                              | 32,88 | 0,72                                                                                                                  |
| Charbon B.....      | 53,8                                                                              | 52,88 | 0,92                                                                                                                  |

Or, on constate que, si l'on ajoute aux charbons une proportion d'eau liquide supérieure aux chiffres du tableau II, cette eau finit par s'absorber complètement, la masse finale présentant encore une apparence sèche.

On est donc conduit à se demander s'il n'existe pas deux phénomènes distincts dans l'absorption de l'eau; l'un correspond à la fixation de l'eau jusqu'aux valeurs du tableau II, l'autre correspondant à l'absorption de l'eau supplémentaire.

C'est pour vérifier cette hypothèse qu'on a effectué des mesures thermométriques sur le mouillage de charbons plus ou moins imprégnés d'eau.

### Mesures thermométriques.

*Mode opératoire.* — On introduit, dans 50 g. de charbon sec, une certaine quantité d'eau. On agite ensuite vigoureusement, de manière à bien mélanger, puis on laisse reposer 48 heures à la température de 20°. On agite alors à nouveau, de manière à parfaire l'homogénéisation et l'on détermine par pesée la quantité d'eau fixée sur le charbon. On plonge ensuite le récipient contenant le charbon humide dans un thermostat à 20° et on laisse reposer 2 heures. A ce moment, on introduit dans un Dewar, plongé dans le thermostat, un volume de 100 cm<sup>3</sup> d'eau que l'on amène au 1/100 de degré à la température du liquide thermostatique. Puis, on projette le charbon humide dans le Dewar et l'on note après agitation l'élévation de la température.

Les mêmes essais ont été effectués à la température de 1°.

### Résultats obtenus.

On a porté dans le tableau III et sur les courbes I et II, les élévations de température en fonction des quantités d'eau fixées sur les charbons.

TABLEAU III.

| Charbon A                                                                    |                           |       | Charbon B                                                                    |                           |       |
|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------|------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------|
| Quantités d'eau<br>fixées en cm <sup>3</sup><br>par 100 g.<br>de charbon sec | Élévations de température |       | Quantités d'eau<br>fixées en cm <sup>3</sup><br>par 100 g.<br>de charbon sec | Élévations de température |       |
|                                                                              | à 1°                      | à 20° |                                                                              | à 1°                      | à 20° |
| 31                                                                           | 0,28                      | 0,38  | 48                                                                           |                           | 0,67  |
| 32                                                                           | 0,23                      | 0,23  | 50                                                                           | 0,45                      | 0,43  |
| 33                                                                           | 0,14                      | 0,06  | 52                                                                           | 0,32                      | 0,19  |
| 34                                                                           | 0,03                      | 0,06  | 53                                                                           |                           | 0,06  |
| 35                                                                           | 0,02                      | 0,02  | 54                                                                           | 0,12                      | 0,00  |
| 37                                                                           | 0,00                      | 0,00  | 55                                                                           | 0,00                      |       |
|                                                                              |                           |       | 56                                                                           | 0,00                      | 0,00  |

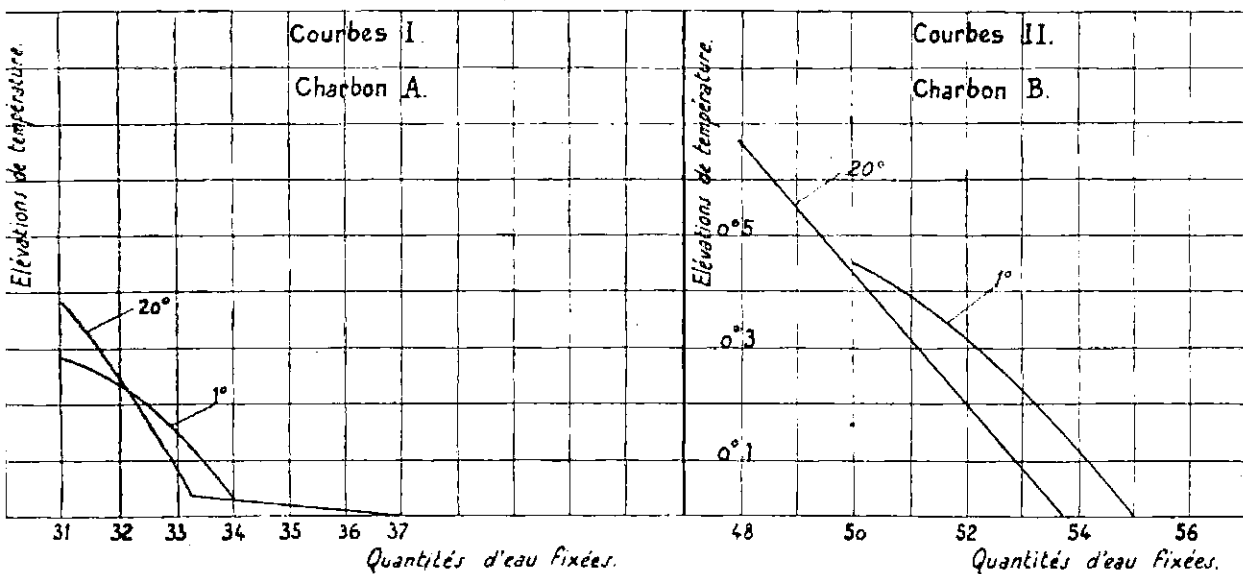
On constate une discontinuité très marquée dans chacune des courbes « quantités d'eau fixées-élévations de température ». Ces discontinuités se produisent pour des teneurs en eau dont les valeurs sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Quantités d'eau fixées correspondant à une discontinuité  
à la température de

| Nature du charbon | 1°                                                  | 20°   |
|-------------------|-----------------------------------------------------|-------|
|                   | en cm <sup>3</sup> d'eau pour 100 g. de charbon sec |       |
| Charbon A.....    | 34,0                                                | 33,25 |
| Charbon B.....    | 54,9                                                | 53,7  |

On voit que ces chiffres sont très voisins des valeurs calculées pour les humidités d'équilibre dans une atmosphère de degré hygrométrique 100.



La discontinuité classe donc les humidités en 2 catégories :

1° Les valeurs inférieures, qui peuvent toutes être atteintes par absorption en phase gazeuse et pour lesquelles le mouillage entraîne une forte élévation de température.

2° Les valeurs supérieures, qui ne peuvent être atteintes que par addition d'eau liquide et pour lesquelles le mouillage n'entraîne qu'un échauffement nul ou très faible.

La variation brusque dans l'intensité des effets thermiques confirme donc ce que donnait à penser la différence des processus d'absorption : il existe deux phénomènes de nature toute différente dans l'absorption de l'eau. Le premier se manifeste tant que l'humidité du charbon appartient à la première catégorie. Le deuxième intervient dès que l'humidité entre dans la seconde classe.

En ce qui concerne ce dernier phénomène, le fait que l'eau ne s'absorbe qu'avec un effet thermique nul ou très faible conduit à supposer que cette fixation ne peut être qu'une simple pénétration du liquide dans les pores contenus dans le charbon, l'existence de ces pores étant d'ailleurs universellement admise.

Comme conséquence de tout ce qui précède, on voit qu'il est possible d'envisager la mesure, dans un pycnomètre rempli d'eau, du volume du système « charbon à l'humidité d'équilibre sous

degré hygrométrique 100 », c'est-à-dire du charbon saturé de vapeur d'eau.

C'est cette mesure que l'on va maintenant entreprendre en vue d'essayer de préciser la nature du phénomène d'absorption avec dégagement de chaleur.

*Mesures de volume effectuées avec l'eau.*

*Mode opératoire.* — On introduit dans un pycnomètre un poids connu  $m$  de charbon sec, de manière à le remplir environ à moitié. On ajoute de l'eau de façon que le charbon affleure la surface du liquide et l'on fait du vide à la trompe à eau durant une heure pour chasser tout l'air. On achève le remplissage du pycnomètre et on le place dans un thermostat à 20° dans lequel on le laisse jusqu'à ce que le niveau de l'eau qu'il contient ne varie plus sensiblement. On détermine alors le poids  $p$  de l'eau nécessaire pour remplir le pycnomètre en présence de charbon.

D'autre part, on a préalablement mesuré le poids  $P$  de l'eau qui remplit le pycnomètre en l'absence de charbon.

Si l'on désigne par  $p_F$  l'humidité d'équilibre sous degré hygrométrique 100 et par  $d_{20}$  la densité du liquide à 20°, on peut calculer le volume du charbon saturé de vapeur d'eau. On a :

$$V \text{ (en cm}^3 \text{ par 100 g de charbon sec)} = \frac{P - (p \cdot m p_F) \times 100}{d_{20} \times m}.$$

On dispose ensuite le pycnomètre dans un thermostat à 1° et après avoir atteint un niveau constant, on détermine la variation  $\Delta p$  qui résulte de l'abaissement de température.

De même, on avait préalablement mesuré directement la variation  $\Delta P$  que subit le poids  $P$  lorsque la température passe de 20° à 1°. Si l'on désigne par  $\Delta p_F$  la variation de l'humidité d'équilibre sous degré hygrométrique 100 et par  $d_1$  la densité du liquide à 1° on voit facilement que la variation  $\Delta V$  du volume du charbon saturé de vapeur d'eau est donné par la formule :

$$\Delta V \text{ [en cm}^3 \text{ par 100 g. de charbon sec)} = \frac{V \left( \frac{d_1 - d_{20}}{d_1} \right) - [\Delta P - (\Delta p \cdot m \Delta p_F)] 100}{m d_1}.$$

*Résultats obtenus.*

Ils sont consignés dans le tableau V.

TABLEAU V.

| En cm <sup>3</sup> par 100 g. de charbon sec                   | Charbon A | Charbon B |
|----------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Volume à 20° du charbon saturé de vapeur d'eau.....            | 86,5      | 112       |
| Variation de ce volume quand la température passe de 20° à 1°. | + 0,5     | + 0,26    |



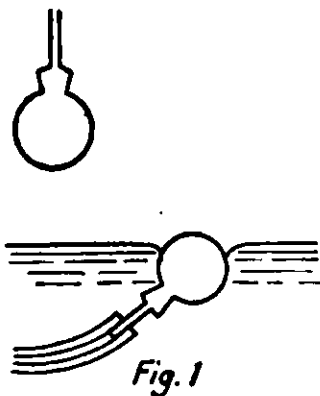
De même que l'abaissement de la température provoque un accroissement de la quantité d'eau fixée sous degré hygrométrique 100 (Tableau II), il entraîne un accroissement du volume du charbon saturé de vapeur d'eau. Cet accroissement de volume est d'ailleurs nettement inférieur à celui de la quantité d'eau fixée sous degré hygrométrique 100.

En vue d'essayer de localiser les zones du charbon humide qui subissent ce gonflement, on a eu recours à de nouvelles mesures de volume effectuées au pycnomètre, mais, cette fois, dans le mercure.

*Mesures de volume effectuées dans le mercure.*

**Mode opératoire.** — Dans un pycnomètre dont l'extrémité du tube a été coupée (*fig. 1*), on introduit une certaine quantité de charbon ayant une humidité supérieure à la valeur de l'humidité d'équilibre sous degré hygrométrique 100, à la température de 1°.

On fait le vide dans le pycnomètre, on le plonge dans une cuve à mercure, on débranche le caoutchouc à vide. L'appareil se remplit de mercure. On sort le pycnomètre en évitant toute rentrée d'air et on le place jusqu'à niveau constant dans un thermostat à 20°.



On détermine alors le volume du produit humide, puis, on introduit le pycnomètre dans un thermostat à 1°, jusqu'à niveau constant et l'on détermine la variation de volume du charbon humide provoquée par l'abaissement de la température.

**Résultats obtenus.** — Ils sont rassemblés dans le tableau VI.

TABLEAU VI.

| En cm <sup>3</sup> par 100 g de charbon sec                      | Charbon A | Charbon B |
|------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Volume du charbon saturé de vapeur d'eau à 20°.....              | 105       | 134,5     |
| Variation de ce volume lorsque la température passe de 20° à 1°. | — 0,012   | — 0,016   |

On peut tirer de ces résultats les conclusions suivantes :

1° La différence observée entre les volumes mesurés dans l'eau et dans le mercure tient au fait que le mercure ne peut pas pénétrer dans les pores du charbon. Donc cette différence mesure le volume des pores. C'est là, d'ailleurs une méthode connue de

détermination de la porosité. Les valeurs de ces porosités sont les suivantes :

Charbon A : 18 cm<sup>3</sup> par 100 g de charbon sec.

Charbon B : 22,5 cm<sup>3</sup> par 100 g de charbon sec.

2° La variation du volume apparent du charbon dans le mercure est une légère diminution.

Le gonflement du charbon saturé de vapeur d'eau n'a donc pu se faire qu'au dépens des pores dont le volume a dû diminuer. On est donc obligé d'admettre que le gonflement n'intéresse que les éléments superficiels du charbon actif humide. L'eau fixée se trouverait donc localisée dans une zone située au voisinage de la surface du charbon, la surface des pores devant être considérée comme bien plus étendue que la surface extérieure des grains.

Enfin, le gonflement étant nettement inférieur au volume du liquide fixé, on est conduit à penser que la fixation d'eau entraîne une pénétration des molécules d'eau dans la substance du charbon actif. On retrouve ici, la théorie de la persorption de Mac Bain. On assisterait donc à la création, à la surface des pores, d'une zone dans laquelle les molécules d'eau et celles des constituants du charbon seraient mêlées d'une manière plus ou moins intime. Ce phénomène, s'accompagnant d'un gonflement, présenterait quelque analogie avec la formation d'une gelée.

**N° 59. — Recherches sur la préparation des hypochlorites à l'état solide, et étude de quelques-unes de leurs propriétés; par Paul PIERRON.**

(26.2.1941.)

Les hypochlorites alcalino-terreux et alcalins ont été isolés à l'état solide, par évaporation sous vide et à température modérée, de leurs solutions aqueuses préparées avec certaines précautions.

— La stabilité de ces corps a été étudiée.

— Quelques remarques ont été faites au cours de la préparation des hypochlorites alcalins.

Nous avons cherché à préparer les hypochlorites à l'état solide, pour comparer leurs propriétés avec celles des hypobromites.

Nous avons obtenu et étudié ces corps précédemment (1).

**I. — Généralités.**

D'une façon générale, cette préparation se fait facilement par évaporation sous vide des solutions d'hypochlorites, si celles-ci sont exactement neutres, c'est-à-dire sans excès d'alcalis par rapport à l'acide hypochloreux. L'échec des essais tentés jusqu'ici pour préparer certains d'entre eux s'explique probablement par l'absence de cette précaution.

On peut ajouter qu'elle est toujours plus facile que celle des hypobromites correspondants, en particulier, les hypochlorites alcalins peuvent être préparés à l'état solide, alors que les hypobromites se transformaient toujours en bromates quand on concentrait leurs solutions pour les amener sous cette forme (1).

## II. — Méthodes de dosage.

Nous avons toujours évalué les composés qui constituaient les produits ou les mélanges obtenus par leur pouvoir oxydant, c'est-à-dire par l'oxygène actif sous l'une ou l'autre forme (hypochlorite ou chlorate).

a) Hypochlorite. — Le produit obtenu est traité par une solution d'iodure de potassium et acidifié par l'acide chlorhydrique; l'iode déplacé est dosé par une solution de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  N/10; le nombre de centimètres cubes de cette solution qui a été nécessaire est le pouvoir oxydant en hypochlorite (nous emploierons l'abréviation P. O.).

b) Chlorate. — Le produit est dissout dans l'eau; additionné d'un volume V d'une liqueur titrée de sulfate ferreux acide, porté à l'ébullition à l'abri de l'air quelques minutes, refroidi et titré en retour par une solution de permanganate déci-normale.

Le nombre de centimètre cubes de liqueur de  $\text{MnO}_4\text{K}$  N/10 correspondant au sulfate ferreux oxydé par le produit dosé est le « pouvoir oxydant total » (P. O.).

Le P. O. en chlorate est la différence entre le P. O. total et le P. O. en hypochlorite.

*Remarque.* — Ces résultats sont contrôlés par la mesure de la teneur en chlore après réduction des composés oxydants.

## III. — Préparation des hypochlorites.

a) *Hypochlorites alcalino-terreux.* — Ils s'obtiennent en neutralisant exactement des solutions de chaux, de strontiane, de baryte ou de lithine par la quantité voulue d'anhydride hypochloreux; puis en les soumettant à l'évaporation sous vide à 40° ou 45°.

— La neutralisation était effectuée en agitant la solution basique avec une solution d'anhydride hypochloreux dans le tétrachlorure de carbone, de titre exactement connu; la préparation de cette dernière était réalisée par agitation d'une solution de chlore dans  $\text{CCl}_4$  avec de l'oxyde jaune de mercure.

— On prépare ainsi des poudres blanches, dont le P. O. a la même valeur que celui de la solution initiale; elles ne sont pas hygroscopiques; leur formule est :  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , etc...; avec la lithine, on a  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ .

— L'hypochlorite de chaux est déjà connu; sa préparation, d'ailleurs industrielle, se faisant d'une toute autre façon.

b) *Hypochlorite de sodium.* — L'opération se fait par évaporation sous vide de la solution neutralisée; mais je dois faire remarquer que l'on a parfois une légère perte d'oxygène au cours de cette opération, notamment si on chauffe trop pendant l'évaporation. Le

solide obtenu est alors souvent un peu jaunâtre et si on le traite par l'eau, il y a une légère effervescence.

Avec précaution, cependant, on arrive à une poudre impalpable qui est blanche et dont la formule est  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ , 4 à 5  $\text{H}_2\text{O}$ ; son P. O. a la même valeur que celui de la solution initiale. Ce corps, préparé par une autre méthode, a été déjà décrit et étudié (2).

c) *Hypochlorite de potassium*. — L'essai de sa préparation a été fait de la même façon, mais il a abouti à un échec tout en nous donnant des renseignements assez intéressants.

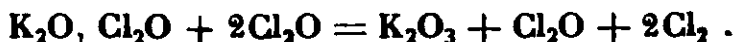
Quand on arrive à siccité, en effet, le produit blanc tapissant le fond du ballon se revêt brusquement d'une couleur brun orangé, et comme dans le cas de l'hypochlorite de sodium, trop chauffé, mais à un degré bien plus intense, quand on traite ce résidu par l'eau, il se produit un dégagement d'oxygène, exemple : en évaporant à sec une solution d'hypochlorite de potasse dont le P. O. en hypochlorite est 60, on arrive à un résidu dont le poids est 0,402 g. et dont le P. O. total est 41; cette différence indique déjà une forte perte d'oxygène pendant l'évaporation.

Le résidu orangé obtenu a l'odeur du chlorure de chaux; et traité par l'eau, il laisse dégager 2,1  $\text{cm}^3$  d'oxygène; il a un P. O. en chlorate de 22.

Or la littérature nous apprend que lorsqu'on traite une solution de potassium dans l'ammoniaque par un courant d'oxygène, on obtient un produit orangé de peroxyde  $\text{K}_2\text{O}_3$  (3); et quand on traite la potasse solide par l'ozone, on arrive encore à ce même produit orangé.

Ce ne peut donc être que lui qui colore la poudre qui se forme dans notre ballon; elle contient donc un mélange de chlorate, d'hypochlorite et de peroxyde; et quand on la traite par l'eau, il se produit la réaction connue des hypochlorites sur les peroxydes avec dégagement d'oxygène.

La formation de ce peroxyde est évidemment due à l'action de  $\text{Cl}_2\text{O}$  se dégageant de l'hypochlorite sous l'action de la chaleur et du vide, et réagissant, soit sur la potasse libérée, mais bien plus probablement sur l'excès d'hypochlorite :



— Remarquons que la formation du peroxyde existait dans la préparation de l'hypochlorite de sodium, et c'est lui qui communiquait quelquefois au produit obtenu une coloration jaunâtre; le phénomène se produisait cependant à un degré beaucoup moins intense que pour le sel de potassium et c'était à prévoir, car la formation du peroxyde de potassium à partir de l'oxyde, est beaucoup plus exothermique que celle du peroxyde de sodium.

d) *Hypochlorite d'argent*. — Comme pour former l'hypobromite, on arrive à l'obtenir par agitation de  $\text{Ag}_2\text{O}$  avec une solution assez concentrée d'hypochlorite de soude; mais il faut opérer à chaud (70° ou 80°) et avec une solution alcaline 8 ou 9 fois plus concentrée que pour la préparation de l'hypobromite. L'hypochlorite de soude doit avoir un P. O. de 180 ou 190 pour dix centièmes cubes alors

que le P. O. de la solution d'hypobromite de soude n'était que 25 (1).

— L'emploi d'une solution d'hypochlorite de sodium exactement neutralisée facilite la réaction et permet d'abaisser un peu température et concentration, puisqu'il s'agit de la fixation sur l'oxyde d'argent de l'anhydride ou de l'acide hypochloreux provenant de la dissociation ou de l'hydrolyse de l'hypochlorite de sodium, on doit donc admettre que cette dissociation ou cette hydrolyse est moins forte, à même température et même concentration, pour l'hypochlorite que pour l'hypobromite; et qu'elle augmente avec ces deux facteurs.

*Remarque.* — Le produit obtenu contient toujours une très forte proportion d'oxyde d'argent non transformé (60 à 70 0/0).

### *Stabilité des hypochlorites; son augmentation par la déshydratation.*

Les hypochlorites alcalino-terreux, de lithium et d'argent sont très stables; après trois semaines de conservation à la température du laboratoire, je n'ai constaté chez eux aucune altération. Cela les distingue des hypobromites qui l'étaient beaucoup moins; par exemple, au bout de trois semaines, l'hypobromite de baryum avait complètement évolué en bromate.

— L'hypochlorite de sodium  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Cl}_2\text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , au contraire, est assez instable: comme l'avaient constaté des auteurs précédents (2), qui l'avaient préparé par une autre méthode, au bout de cinq jours, il s'est complètement transformé en chlorate, chlorure et oxygène.

Mais j'ai constaté que si on élimine les cinq molécules d'eau par broyage assez prolongé avec de la chaux anhydre en excès, cette stabilité est fortement augmentée, et après trois semaines, la teneur en hypochlorite du produit n'a baissé que de 30 0/0.

### *Attaque des hypochlorites.*

En soumettant ces hypochlorites à l'action du chlore en vapeur, ou en solution dans le tétrachlorure de carbone, on obtient des réactions intéressantes; d'ailleurs, elles peuvent être expliquées par la connaissance de l'action de l'anhydride hypochloreux sur ces mêmes corps. Ces études ont été faites et seront prochainement communiquées.

### IV. — Conclusion.

Les hypochlorites solides peuvent être préparés facilement par évaporation de leurs solutions, à condition de satisfaire à certaines conditions:

— On obtient des corps assez stables à la température ordinaire; cette stabilité peut être augmentée par la dessiccation.

— La libération à l'état naissant de petites quantités d'anhy-

dride hypochloreux en présence d'un grand excès de certains hypochlorites, est capable de provoquer par leur action réciproque, la formation d'un peu de peroxyde (essai de préparation de l'hypochlorite de potassium).

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. PIERRON, Thèse, Lyon, 1940.
- (2) SANFOURCHE et L. GARDENT, *Bull.* (4), 1924, 35, 1089.
- (3) JOANIS, *C. R.*, 1893, 116, 1370.

### N° 60. — Etude de l'action de l'anhydride hypochloreux et du chlore sur les hypochlorites solides ; par Paul PIERRON.

(7.5.1941.)

L'action de l'anhydride hypochloreux sur les hypochlorites solides se traduit par la formation du ehlorate correspondant, par suite de la fixation de l'oxygène de l'anhydride. Cette réaction est d'autant plus rapide que l'oxyde correspondant est plus basique.

L'action du chlore est une transformation catalytique en chlorate si l'oxyde correspondant est assez basique, sinon le produit obtenu ne contient que le chlorure.

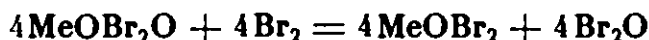
#### I. — But de l'étude.

Notre but est de comparer certaines propriétés des hypochlorites solides avec celles, déjà connues, des hypobromites ; et plus particulièrement l'évolution de ces corps en présence de l'halogène en excès.

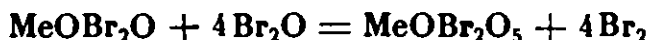
On doit obtenir ainsi des réactions intéressantes ; c'est ainsi que la connaissance de l'action du brome sur les hypobromites nous avait permis d'expliquer complètement l'action du brome sur les oxydes métalliques (1).

Nous rappelons pour mémoire cette action qui est une transformation catalytique de l'hypobromite en bromate ; cela s'explique par l'existence des trois réactions successives suivantes :

1° Déplacement de l'anhydride hypobromeux par le brome ; .



2° Oxydation en bromate de l'hypobromite en excès :



3° Formation du bromure



de sorte que l'on arrive à la réaction globale suivante :



Il a été possible d'étudier l'action de l'anhydride hypochloreux sur les hypochlorites ; comme sa connaissance peut nous permettre d'expliquer l'action du chlore, nous la commençons aussitôt.

#### I. — ACTION DE L'ANHYDRIDE HYPOCHLOREUX EN SOLUTION DANS LE TÉTRACHLORURE DE CARBONE, SUR LES HYPOCHLORITES.

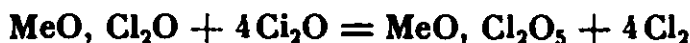
Nous préparons les hypochlorites par la méthode indiquée dans un mémoire précédent (2).

Pour avoir des résultats comparables, nous amenons tous les corps au même état de siccité ; pour cela, on les broie pendant 24 heures avec la quantité voulue de chaux anhydre ; cela permet d'éliminer l'humidité tout en introduisant un corps très peu actif vis-à-vis de l'anhydride hypochloreux [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sec.].

La solution de  $\text{Cl}_2\text{O}$  est préparée en agitant une solution de chlore dans  $\text{Cl}_4\text{C}$  avec de l'oxyde mercurique jaune ; sa teneur est mesurée par son pouvoir oxydant qui est de 18 ou 20 pour un centimètre cube. L'hypochlorite est immergé et maintenu à l'obscurité dans la solution que l'on agite de temps en temps ; on la change toutes les quatre ou cinq heures.

#### *Résultats obtenus.*

Si on a soin de changer souvent la liqueur de  $\text{Cl}_2\text{O}$  pour éliminer le chlore qui se forme, on obtient d'une façon générale la réaction :



Quel que soit l'hypochlorite auquel on a à faire. Mais, et c'est là que se trouve l'observation la plus intéressante, la réaction est très rapide avec les composés des oxydes très basiques pour devenir très lente pour l'oxyde de chaux ; si on classe les hypochlorites par ordre de réactivité décroissante avec  $\text{Cl}_2\text{O}$ , on trouve la série suivante :



L'hypochlorite d'argent, qui est très rapidement attaqué, se classe à part.

Il est intéressant de remarquer que l'affinité décroissante pour l'eau de ces oxydes basiques les classe dans le même ordre (3).

Les résultats en chiffres sont donnés dans le tableau A. Dans ce tableau, tout est rapporté à un gramme du mélange traité ou analysé.

TABLEAU A.

| Composition centésimale<br>des mélanges                     | Durée<br>de<br>l'attaque<br>(en h.) | Augmen-<br>tation<br>de poids<br>(en g) | P. O. corres-<br>pondant<br>à l'oxygène<br>fixé | P. O. de l'hypochlorite |                    | P. O. du<br>chlorate<br>après<br>l'attaque |       |
|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------------|-------|
|                                                             |                                     |                                         |                                                 | avant<br>l'attaque      | après<br>l'attaque |                                            |       |
| Na <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O, 5 H <sub>2</sub> O .  | 45,9                                | 8                                       | 0,125                                           | 156                     | 76,9               | 1                                          | 225   |
| CaO .....                                                   | 54,1                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |
| BaO, Cl <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O ....               | 82,1                                | 8                                       | 0,056                                           | 70                      | 127                | 88,3                                       | 112,3 |
| CaO .....                                                   | 17,9                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |
| BaO, Cl <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O ....               | 82,1                                | 48                                      | 0,196                                           | 245                     | 127                | 9,2                                        | 362   |
| CaO .....                                                   | 17,9                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |
| SrO, Cl <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O ....               | 80,6                                | 48                                      | 0,117                                           | 147                     | 151                | 80,5                                       | 224   |
| CaO .....                                                   | 19,4                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |
| Li <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O, 5 H <sub>2</sub> O .. | 46                                  | 48                                      | 0,048                                           | 60                      | 96,8               | 67,6                                       | 91,3  |
| CaO .....                                                   | 54                                  |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |
| CaO, Cl <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O ....               | 74,1                                | 48                                      | 0,012                                           | 14                      | 184                | 188                                        | 2     |
| CaO .....                                                   | 25,9                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |
| Ag <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O .....                  | 35                                  | 4                                       | 0,042                                           | 52                      | 44,1               | 0                                          | 63,8  |
| Ag <sub>2</sub> O .....                                     | 65                                  |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |       |

Les méthodes de dosage et l'abréviation P. O. ont été définies dans une étude précédente (2).

L'absence de chlorite a été vérifiée dans tous les cas étudiés ci dessous : aussi nous n'en tenons pas compte.

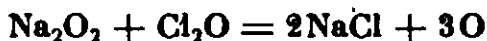
L'examen des chiffres de ce tableau, montre que l'augmentation de poids est due à l'oxygène fixé : l'augmentation de pouvoir oxydant calculé en admettant cela, correspond bien en effet aux deux tiers du pouvoir oxydant du chlorate formé. Ce dernier est bien égal à trois fois le pouvoir oxydant de l'hypochlorite disparu.

L'hypochlorite de sodium a disparu en huit heures ; pendant ce temps, celui de baryum a disparu dans la proportion de 30 0/0 et il faut attendre 48 heures pour que sa disparition soit totale.

Pendant cette période de 48 heures, les autres ont été transformés à raison de 46,6 0/0 pour celui de strontium et de 30 0/0 pour celui de lithium. L'hypochlorite de calcium, ne semble pas avoir réagi. Quant à l'hypochlorite d'argent, il faut le mettre à part ; il réagit très vite et il donne moins de chlorate que la théorie ne fait prévoir.

#### *Phénomènes remarqués au cours de l'attaque.*

Quand l'hypochlorite de sodium est un peu jaune, c'est-à-dire, quand il contient un peu de peroxyde, il se produit aussitôt un dégagement d'oxygène qui s'arrête d'ailleurs rapidement ; mais alors le P. O. du chlorate final est inférieur à sa valeur théorique : il y a donc eu une perte d'oxygène, qui doit provenir de la réaction :

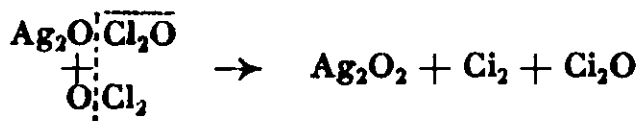


Il est à remarquer que l'attaque de l'hypochlorite d'argent, qui, — notons le —, contient toujours de l'oxyde (1) produit aussi un dégagement d'oxygène. Celui-ci dure tout le temps de l'attaque ; la quantité de chlorate mesuré à la fin est inférieure à celle qui aurait dû se produire d'après le poids d'anhydride hypochloreux fixé et la quantité d'hypochlorite disparu.

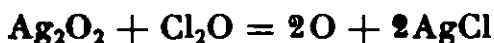
On peut donc admettre qu'à la réaction d'oxydation de l'hypo-



chlorite en chlorate, se superpose une réaction de formation de peroxyde comme celle qui a lieu au cours de la dessiccation de l'hypochlorite de potassium :



Le peroxyde ainsi formé au détriment de l'hypochlorite est décomposé aussitôt par l'excès de  $\text{Cl}_2$ .

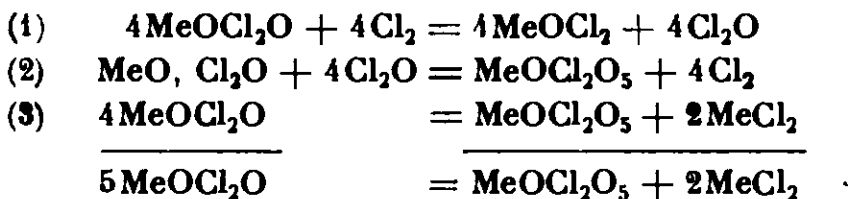


Remarquons que d'après une expérience donnée plus loin, la formation de  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  par l'action de  $\text{Cl}_2\text{O}$  sur  $\text{Ag}_2\text{O}$  n'est pas à envisager.

## II. — ATTAQUE DES HYPOCHLOREITES PAR LE CHLORE.

Les résultats précédents nous font prévoir que les choses ne seront pas aussi simples que dans l'action du brome sur les hypobromites.

En effet, la simple action catalytique du chlore transformant l'hypochlorite en chlorate n'aura lieu que si les trois réactions successives :

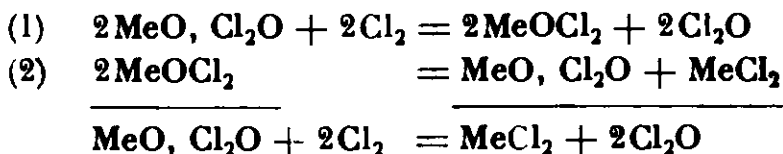


s'effectuent complètement.

(appelons *a* cette transformation).

Or la réaction (2) est extrêmement lente — on vient de le voir —, pour certains oxydes comme la chaux par exemple, s'ils sont très secs; l'action du chlore se manifestera pour eux par l'élimination de l'anhydride hypochloreux; mais il ne se produira pas de chlorate.

Nous aurons les deux réactions :



Appelons *b* cette transformation.

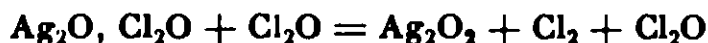
*Résultats obtenus.*

Ils sont tout à fait conformes à ces prévisions. Si le chlore agit à l'état de vapeur (et en broyant continuellement pendant l'attaque), l'hypochlorite de sodium déshydraté par la chaux subit rapidement la transformation catalytique en chlorate; l'hypochlorite de baryum subit encore la transformation *a*, mais aussi la transformation *b*; quant aux composés de strontium, de lithium, d'argent et surtout de calcium, ils subissent presque exclusivement la transformation *b*.

Toutefois, il est possible de modifier un peu le sens de ces transformations, soit en humidifiant les produits, soit en utilisant une solution de chlore dans le tétrachlorure de carbone. Une humidification suffisante permet d'obtenir la transformation *a* presque exclusivement, même pour la chaux. L'emploi du chlore dans  $\text{Cl}_4\text{C}$  agit encore dans le même sens: ceci était à prévoir, car tout l'anhydride hypochloreux produit reste en solution, en contact avec le produit solide, et y prolonge son action oxydante.

L'hypochlorite d'argent est le seul à ne jamais donner de chlorate, même avec le chlore en solution; il se produit toujours au cours de la réaction un rapide dégagement d'oxygène. Pourtant après l'attaque, le  $\text{Cl}_4\text{C}$  ne contient pas de  $\text{Cl}_2\text{O}$  et si la transformation *b* s'est produite, l'anhydride hypochloreux formé a été détruit.

Cette destruction aurait pu être due à la formation de chlorate; comme celle-ci est démentie par l'expérience; il faut admettre, comme dans le paragraphe précédent, qu'il s'est produit du peroxyde d'argent:



et la décomposition de celui-ci par l'excès d'hypochlorite.

On peut se demander s'il ne se produit pas une réaction analogue, dans tous les cas, où la transformation *b* a lieu.

Les résultats en chiffres sont donnés dans les tableaux B et C.

a) *Action du chlore en vapeur* (tableau B, où tout est rapporté à 1 g de produit).

TABLEAU B.  
Action du chlorure en vapeur.

| Composition centésimale<br>des mélanges traités            | Durée<br>de<br>l'attaque<br>(en h.) | Augmen-<br>tation<br>de poids<br>(en g) | P. O. corres-<br>pondant<br>à l'oxygène<br>fixé | P. O. de l'hypochlorite |                    | P. O. du<br>chlorate<br>après<br>l'attaque |      |
|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------------|------|
|                                                            |                                     |                                         |                                                 | avant<br>l'attaque      | après<br>l'attaque |                                            |      |
| Na <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O, 5 H <sub>2</sub> O . | 45,9                                | 8                                       | 0,053                                           | 15                      | 76,9               | 14                                         | 77   |
| CaO . . . . .                                              | 54,1                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |
| BrO, Cl <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O . . .             | 82,1                                | 8                                       | 0,008                                           | 2                       | 127                | 84,5                                       | 23,6 |
| CaO . . . . .                                              | 17,9                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |
| BaO, Cl <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O . . .              | 82,1                                | 48                                      | 0,067                                           | 19                      | 127                | 3                                          | 53   |
| CaO . . . . .                                              | 17,9                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |
| SrO, Cl <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O . . .             | 80,6                                | 48                                      | 0,060                                           | 17                      | 151                | 30                                         | 32,2 |
| CaO . . . . .                                              | 19,4                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |
| Li <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O, 5 H <sub>2</sub> . . | 46                                  | 48                                      | 0,078                                           | 22                      | 96,8               | 21                                         | 10,2 |
| CaO . . . . .                                              | 54                                  |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |
| CaO, Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O . . . .            | 74                                  | 48                                      | 0,060                                           | 17                      | 184                | 82                                         | 2    |
| CaO . . . . .                                              | 25,9                                |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |
| Ag <sub>2</sub> O, Cl <sub>2</sub> O . . . . .             | 35                                  | 7                                       | 0,100                                           | 23                      | 44,1               | 0                                          | 2    |
| Ag <sub>2</sub> O . . . . .                                | 65                                  |                                         |                                                 |                         |                    |                                            |      |

Le poids de chlore fixé sur les produits traités est toujours très faible ; c'est celui qui est absorbé par la chaux en donnant un produit qui évolue très lentement, comme on le voit d'ailleurs au bas du tableau.

Cela noté, l'hypochlorite de sodium a évolué en chlorate après huit heures, sans perte de pouvoir oxydant. Pendant ce temps, celui de baryum a évolué à raison de 35 0/0, en passant en chlorate mais en perdant 48 0/0 de son oxygène.

Il faut attendre 48 heures pour qu'il se transforme complètement, en perdant d'ailleurs 60 0/0 de son oxygène.

Après ces 48 heures, l'hypochlorite de strontium se transforme à raison de 82 0/0 en perdant 76,6 0/0 d'oxygène ; pour le sel du lithium, ces chiffres s'élèvent à 78,4 et 90 0/0 ; et le sel de calcium pour la chaux 55,1 et 98 0/0 de perte d'oxygène.

Quant à l'hypochlorite d'argent, il se caractérise encore par sa grande réactivité et son inaptitude totale à donner du chlorate.

*b) Action du chlore en vapeur sur les hypochlorites humidifiés légèrement (tableau C).*

L'essai a été fait avec de l'hypochlorite de chaux non desséché (donc de formule  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) et sur le même corps humidifié par un maintien assez prolongé dans une atmosphère humide. Les chiffres montrent qu'avec une humidification suffisante, on arrive presque à une catalyse totale de l'hypochlorite en chlorate.

TABLEAU C.

*Action du chlore vapeur sur les hypochlorites humidifiés.*

| Composition centésimale<br>des mélanges traités                      | Durée<br>de<br>l'attaque<br>(en h.) | Augmen-<br>tation<br>de poids<br>(en g) | P. O. corres-<br>pondant | P. O. de l'hypochlorite |                    | P. O. du<br>chlorate<br>après<br>l'attaque |
|----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------------------------------|
|                                                                      |                                     |                                         |                          | avant<br>l'attaque      | après<br>l'attaque |                                            |
| $\text{CaO}$ , $\text{Cl}_2\text{O}$ , $\text{H}_2\text{O}$ .....    | 48                                  | 0,026                                   | 7                        | 250                     | 78                 | 25                                         |
| $\text{CaO}$ , $\text{Cl}_2\text{O}$ , $1,5\text{H}_2\text{O}$ ..... | 48                                  | 0,039                                   | 10                       | 200                     | 41                 | 135                                        |

*c) Action du chlore en solution dans le tétrachlorure de carbone.*

Je prends une solution dont le P. O. est 20 pour un centimètre cube.

En 48 heures, le mélange d'hypochlorite de baryum et de calcium est transformé, à raison de 70 0/0 au lieu de l'être en totalité comme par le chlore vapeur, mais le chlorate obtenu atteint 75 0/0 de la quantité théorique au lieu de 40 0/0 par l'autre procédé.

Avec le mélange hypochlorite de chaux et chaux, ces chiffres sont respectivement 62 0/0 et 20 0/0, alors que l'autre procédé transformait pendant le même temps 55 0/0 de l'hypochlorite en donnant seulement 2 0/0 du chlorate théorique.

## III. — Conclusion.

De cette étude, je dégage les deux conclusions suivantes, qui présentent un certain intérêt pour des travaux ultérieurs.

1° Les hypochlorites, en présence d'anhydride hypochloreux, empruntent à celui-ci son oxygène en se transformant en chlorate ; cette fixation, qui est rapide avec l'hypochlorite de sodium, devient très lente avec celui de calcium ;

2° Le chlore catalyse la transformation des hypochlorites en chlorates quand l'oxyde correspondant a une forte basicité ( $\text{Na}_2\text{O}$ ). Plus celle-ci est faible, plus la réaction tend à devenir une simple libération de l'anhydride hypochloreux par le chlore, avec obtention finale de chlorure correspondant ( $\text{CaO}$ ).

L'humidité favorise cependant la première tendance (obtention catalytique du chlorate).

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. PIERRON, Thèse, Lyon, 1940.
- (2) P. PIERRON, Etude de la préparation des hypochlorites solides *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 660.
- (3) DE FORCRAND, *Ann. Chim. Phys.*, (8), 1908, 15, 483.

**N° 61. — Lactone de l'acide  $\gamma$ -hydroxypimélique et quelques-uns de ses dérivés ; par A. E. TCHITCHIBABINE.**

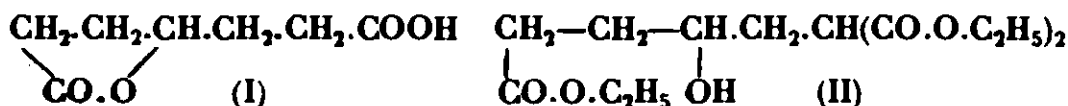
(17.8.1941.)

L'ester  $\gamma$ -cétopimélique, dont le groupement cétonique ne se réduit pas en dérivé hydroxylé par d'autres méthodes, se réduit facilement par hydrogénation en présence du nickel Raney. Par distillation du produit d'hydrogénation on obtient, avec un rendement presque théorique, le lactone-ester de l'acide  $\gamma$ -hydroxypimélique.

On étudie les réactions du lactone-ester avec l'hydrazine et les transformations, suivant Curtius, des deux hydrazides obtenues.

Le lactone de l'acide  $\gamma$ -hydroxypimélique (I) a été obtenue pour la première fois, par Wilstätter (1) en chauffant de l'acide pipéridène-carbonique avec l'acide iodhydrique. La structure, supposée par Wilstätter (1), a été prouvée beaucoup plus tard par Leuchs et Nagel (2), qui ont obtenu cette substance par une méthode prouvant cette structure de façon certaine, notamment, par saponification de l'ester de l'acide carboxy- $\gamma$ -hydroxypimélique (II), puis enlèvement d'un carboxyle et d'une molécule d'eau.

- (1) *Ber. dtach. chem. Ges.*, 1898, 31, 355.
- (2) *Ber. dtach. chem. Ges.*, 1922, 55, 895.



De toutes les méthodes possibles d'obtention de la lactone (I) et de ses esters, la réduction de l'ester  $\gamma$ -cétopimélique (III) nous paraissait intéressante. Cet ester peut être obtenu facilement en grandes quantités par la méthode de Marckwaldi (3), perfectionnée par l'auteur de cet article (4).

Cependant, une série d'essais de réduction de l'ester (III) et de l'acide cétopimélique lui-même, nous a montré que le carbonyle cétonique, dans l'acide et dans ses esters, n'est pas réductible par les méthodes donnant habituellement de bons résultats : il n'y a réduction, ni par l'amalgame de sodium, ni par l'aluminium amalgamé, ni par le zinc et l'acide acétique ou chlorhydrique.

Au contraire, la réduction catalytique par hydrogène et le nickel-Raney nous a donné d'excellents résultats. Le premier produit de réduction, l'ester  $\gamma$ -hydroxypimélique (H) (qui n'a pas été isolé par nous), perd par distillation dans le vide une molécule d'alcool éthylique et donne l'ester de la lactone (I) avec un rendement presque quantitatif.

A cause de l'intérêt présenté par les amines obtenues par substitution des groupements amino aux carboxyles de la lactone et de l'acide hydroxypimélique, nous avons essayé d'obtenir des hydrazides de l'acide hydroxypimélique et de son mono-ester.

Par action de l'hydrazine sur la lactone (I) nous avons pu obtenir avec d'excellents rendements, deux hydrazides : 1° la dihydrazide (IV), en partant de deux molécules de l'hydrazine, et 2° le produit, de structure (V), formé par l'action d'une seule molécule de l'hydrazine.

Nous n'attribuons cette structure que dans la mesure où on peut affirmer qu'en général les substances prenant naissance par action de l'hydrazine sur les lactones sont de véritables hydrazides et ne possèdent pas la structure qui leur fut attribuée par Blaise et Luttringer (5), structure reposant sur l'enlèvement facile de la molécule d'hydrazine.

La constitution d'hydrazides vrais pour de telles substances

(3) *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1887, 20, 2813; 188, 21, 1398; *Comp.*, VOLHARD, *Lieb. Ann.*, 1889, 253, 235; 1892, 267, 55.

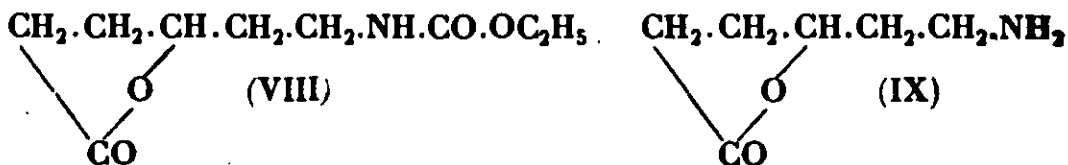
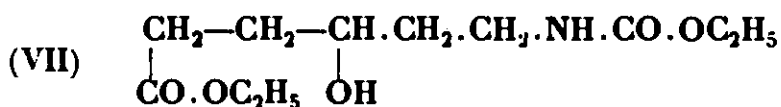
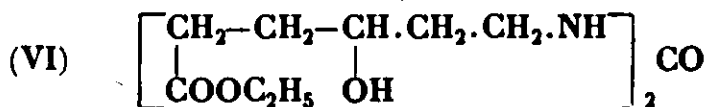
(4) *C. R.* du 11<sup>e</sup> Congrès de Chimie industrielle. Chimie et Industrie. Numéro spécial (Mars 1932), pp. 563-568.

(5) *C. R.*, 1905, 140, 799, *Bull.*, 1903, 131, 29, 335.

découle d'un travail de Lévene et Haller (6), qui ont pu obtenir les aminoalcools correspondants, à partir des produits d'action de l'hydrazine sur la butyrolactone et la valérolactone par la réaction de Curtius. Toutefois la possibilité de la tautomérie des hydrazides véritables et des substances correspondantes aux formules de Biais et Luttringer n'est pas exclue.

Nous avons terminé actuellement les essais sur les transformations suivant Curtius, pour l'hydrazide (V). — Tout d'abord nous avons effectué les essais dans des conditions semblables à celles de Lévene, puis nous les avons changées, pour diminuer le plus possible l'enlèvement de l'hydrazine pendant la réaction avec l'acide nitreux et augmenter ainsi le rendement en acide et en produits ultérieurs des réactions suivant Curtius.

Nous avons atteint ce but, mais en partie seulement, car il était impossible d'éviter entièrement l'enlèvement de l'hydrazine. Néanmoins, par cette voie, il nous a été possible d'obtenir, avec des rendements plus ou moins satisfaisants, deux produits de transformation de l'hydrazide (avec l'eau et avec l'alcool) : le dérivé de l'urée (VI) et l'uréthane (VII), ce dernier n'ayant pas été isolé à l'état pur, mais ayant donné, l'uréthanolactone par perte d'une molécule d'alcool éthylique par distillation dans le vide.



Les essais entrepris pour transformer les combinaisons (VI) et (VIII) en aminolactone (IX) ont été interrompus par suite des circonstances actuelles et ne pourront être repris qu'au moment où nous disposerons des matières premières nécessaires.

*Rédaction de l'éther diéthylique de l'acide  $\gamma$ -cétopimélique  
au moyen du nickel Raney  
(en collaboration avec M. Ch. Hoffmann).*

Dans un ballon de 1 l, contenant 250 cm<sup>3</sup> d'une solution de soude à 36 degrés Bé. ont été introduits par petites portions, sous une hotte, 15 g de nickel Raney en fine tournure, en agitant après chaque addition et en attendant que la vive effervescence se calme.

(6) I. Biological Chemistry, 1926, 69, 569; (C. 1929, I, 2629).

Après l'addition totale, le ballon a été plongé dans un B.M. bouillant et maintenu jusqu'à ce que le nickel tombe au fond à l'état noir et spongieux (durée 30 min. environ).

On décante alors la solution et on lave le nickel par décantation à trois reprises, avec 250 cm<sup>3</sup> d'eau chaque fois. Si la dernière portion est encore alcaline à la phénolphthaléine, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique dilué et on lave encore deux fois à l'eau. Une fois d'eau égouttée, on lave à deux ou trois reprises avec un peu d'alcool à 96° : le catalyseur ainsi préparé est stable à l'air, tant qu'il est humide; sec, il s'enflamme spontanément.

Dans un autoclave on introduit 46 g d'éther cétonique, se présentant sous forme d'un liquide incolore à Eb. 166,5° sous pression de 13 mm, puis 250 cm<sup>3</sup> d'alcool à 96°, enfin le catalyseur. L'autoclave, purgé à l'hydrogène, est chargé à 70 kg. L'agitation une fois mise en route, on chauffe pendant 5 h. à 95°.

Par fractionnement du produit de la réaction, nous avons obtenu 34 g (92 0/0 du rendement théorique) de la lactone (ester éthylique de la lactone I) bouillant à 173-174° sous 13 mm; c'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable. Ses propriétés sont identiques à celles de la lactone obtenue par la méthode de Leuchs et Nagel.

Dans un autre essai effectué avec 189 g d'ester cétonique et 300 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu, sous une pression initiale d'hydrogène de 80 kg, nous avons obtenu après une durée de chauffage de 7 h., un rendement de 96 0/0 de la théorie.

#### *Action de l'hydrazine sur le lactone-ester.*

En faisant réagir au moins deux molécules d'hydrazine sur une molécule de la lactone-ester, on obtient seulement la dihydrazide (IV). Celui-ci peut ainsi être obtenu avec un rendement presque théorique.

Même si la quantité d'hydrazine est inférieure à deux molécules, la dihydrazide se forme en quantité considérable, à condition d'opérer sans refroidir trop énergiquement. Quand on traite la lactone par une molécule de l'hydrazine à température inférieure à 0°, la dihydrazide ne se forme qu'en petite quantité; le produit principal qui prend naissance, dans ce cas, est la monohydrazide (V). Les deux hydrazides peuvent être séparées facilement, la dihydrazide étant peu soluble dans l'acétate d'éthyle et dans l'alcool chaud, la monohydrazide se dissolvant facilement dans ces deux solvants.

1° *Obtention de la dihydrazide.* — On mélange 27,5 g de lactone-ester et 38,5, d'une solution d'hydrazine hydratée (50 0/0). Par agitation du mélange et frottement avec une baguette de verre, la dihydrazide commence à cristalliser. Le mélange, chauffé légèrement, est abandonné au repos. Le lendemain les cristaux sont soigneusement essorés et séchés. On obtient aussi 28,5 g (théorie 30,75 g) de cristaux blancs F. 145°.

La solution mère, évaporée à la température ordinaire, laisse déposer 1,5 g des mêmes cristaux; après essorage, le filtrat se présente sous forme d'un liquide ayant l'odeur de lactone-ester.

Les cristaux recristallisés dans l'alcool chaud ou dans l'acétate d'éthyle chaud présentent le même point de fusion (145°).

Ils sont presque insolubles dans l'alcool froid, un peu solubles dans l'alcool chaud, très soluble dans l'acétate d'éthyle chaud, beaucoup moins dans l'acétate d'éthyle froid.

$C_7H_{10}O_2N_2$     Calculé    C 41,18   H 7,84   N 27,48    Trouvé    C 41,33   H 8,09   N 27,30

2° *Obtention de la monohydrazide.* — Aux 55,8 g de lactone-ester on ajoute 15 g d'hydrazine hydratée, en refroidissant fortement le mélange par de la glace et du sel marin et en agitant. Tout d'abord, le mélange se trouble, puis il redevient limpide et, peu après, laisse déposer quelques cristaux.

Au bout de plusieurs heures, le produit cristallisé est transvasé dans une coupe en verre et abandonné au repos. Le produit cristallin, séché à l'air à poids constant, pèse 65,6 g. Il est traité à de l'éther anhydre, et les cristaux sont essorés. On obtient ainsi 59,1 g de cristaux insolubles dans l'éther. Le résidu d'évaporation de l'éther se présente sous forme d'un liquide à odeur du lactone-ester. Il distille sous 14 mm de pression presque entièrement entre 171° et 174° (4 g) : c'est donc du lactone-ester presque pur.

Les cristaux traités par une petite quantité de l'acétate d'éthyle bouillant, se dissolvent la majeure partie. Le résidu, séparé de la solution chaude et lavé par un peu d'acétate d'éthyle chaud n'est autre que la dihydrazide pure.

Les cristaux F. 79°-80°, précipités de la solution après refroidissement sont ceux de la monohydrazide (V).

$C_7H_{10}O_2N_2$     Calculé    C 49,54   H 8,26   N 12,84    Trouvé    C 40,35   H 8,50   N 12,91

La solution mère, après évaporation du solvant, a laissé un résidu constitué par de la monohydrazide moins pure. Le rendement en monohydrazide est de 88,9 0/0 du rendement théorique.

### *Les réactions de Curtius.*

*Obtention de la lactone-uréthane (VIII).* — Aux 21,8 g de la monohydrazide, refroidis par un mélange de glace et de sel marin, on ajoute une solution de 7,5 g de nitrite de sodium dans 10 cm<sup>3</sup> d'eau et 1 l d'éther. En prolongeant le refroidissement, on ajoute, goutte à goutte, 11 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré. Après addition de chaque goutte d'acide chlorhydrique, le ballon de réaction est secoué très énergiquement. Quand tout l'acide chlorhydrique a été versé, le mélange est agité pendant 15 minutes encore.

La solution éthérée est séparée, et le produit traité encore deux fois par 1 l d'éther. Dans la solution éthérée on a ajouté 100 cm<sup>3</sup> d'alcool absolu. L'éther puis l'alcool sont d'abord distillés au B.-M. avec une colonne à fractionnement, puis l'alcool au B.-M. bouillant.

Le résidu liquide, dilué par un peu d'éther anhydre, laisse précipiter une petite quantité (0,9 g) d'une poudre blanche qui est du



chlorhydrate d'hydrazine. L'éther est distillé à nouveau et le résidu est soumis à la distillation fractionnée sous vide de 3 mm.

Les fractions suivantes sont obtenues :

1° au-dessous de 175° 3,5 g d'une substance liquide (vraisemblablement le lactono-ester).

3° au-dessus de 175° 6 g d'un produit épais, qui au bout d'un certain temps, cristallise entièrement.

Le ballon à distiller contient comme résidu une quantité appréciable de produit carbonisé.

La fraction (2), recristallisée dans l'acétate d'éthyle, se présente sous forme de longues aiguilles plates F. 73-75°, ayant la composition du lactono-uréthane (VIII).

|                 |         |         |        |         |        |         |        |         |
|-----------------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
| $C_6H_{12}O_4N$ | Calculé | C 53,77 | H 7,46 | N 10,85 | Trouvé | C 53,51 | H 7,70 | N 10,90 |
|-----------------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|

*Obtention de dérivé de l'urée (VII).* — Au mélange de 21,8 g de la dihydrazide avec la solution de 15 g. de nitrite de sodium dans 17,5 cm<sup>3</sup> d'eau, on ajoute, par petites portions en agitant énergiquement et refroidissant par de la glace et du sel marin, 9 cm<sup>3</sup> d'acide acétique à 75 0/0. Bientôt, le mélange commence à se boursoufler en dégageant de l'azote gazeux. Ainsi, l'azide formé réagit avec l'eau, même à basse température avec formation de l'urée (VII). Dès qu'on sort le ballon du mélange réfrigérant, le produit commence à s'échauffer et le dégagement d'azote devient plus abondant.

Le ballon est à nouveau plongé dans le mélange réfrigérant, jusqu'à épuisement de celui-ci, et abandonné ensuite au repos pendant deux jours. Le produit est traité à l'éther et les cristaux formés sont essorés.

La solution étherée, après distillation de l'éther, laissé comme résidu un peu de liquide et une petite quantité de cristaux. Le P. E. du liquide filtré a prouvé son identité avec le lactono-ester (3,5 g).

La solution aqueuse et les cristaux non dissous dans l'éther sont chauffés à 40-50° jusqu'à évaporation de l'eau et séchés à la température ordinaire jusqu'à poids constant. On obtient ainsi 32,5 g d'un résidu sec. Ce résidu est traité à plusieurs reprises par l'acétate d'éthyle bouillant (100 à 150 cm<sup>3</sup>). Après chaque extraction, la solution est refroidie et les cristaux précipités essorés, le filtrat (solution-mère) servant à l'extraction suivante. On a obtenu ainsi lors de la première extraction — 6,6 g ; lors de la 2° — 2 g ; lors de la 3° 0,5 g ; et lors de la 4° 0,2 g ; des mêmes cristaux, — au total 9,3 g du dérivé de l'urée (VII), soit 50 0/0 de la théorie.

Ces cristaux fondent à 125°-127° en donnant un liquide incolore. Chauffé à une température plus élevée, des bulles de vapeur d'alcool se détachent et le liquide brunit légèrement.

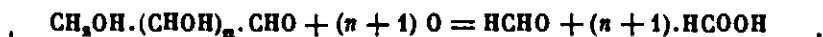
|                      |         |         |        |        |        |         |        |        |
|----------------------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| $C_{11}H_{22}O_7N_2$ | Calculé | C 54,26 | H 8,51 | N 7,45 | Trouvé | C 54,14 | H 8,32 | N 7,51 |
|----------------------|---------|---------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|

La solution-mère d'acétate d'éthyle contient l'hydrazine, dont la présence peut être prouvée par transformation en un chlorhydrate et identification de ce dernier.

**N° 62. — Oxydation des oses par l'acide periodique;**  
**par M<sup>me</sup> Yvonne KHOUVINE et M. Georges ARRAGON.**

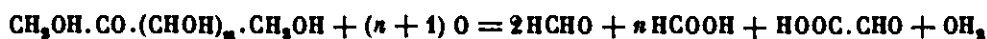
(5.3.1941.)

L'oxydation des oses par l'acide periodique montre que les aldoses (pentoses, hexoses, heptose) réagissent sous leur forme linéaire et ne donnent que du formol et de l'acide formique :

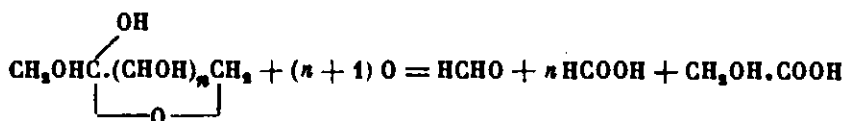


Elle montre aussi que les cétooses réagissent en grande partie sous leur forme linéaire et en faible partie sous leur forme semi-acétalique.

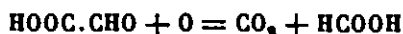
La forme linéaire donne du formol, de l'acide formique et de l'acide glyoxylique :



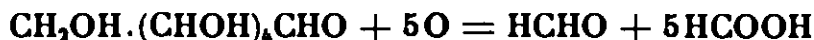
La forme semi-acétalique donne du formol, de l'acide formique et de l'acide glycolique :



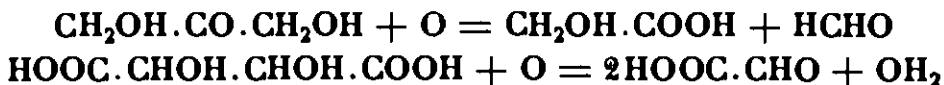
Enfin, l'acide glyoxylique s'oxyde lentement :



P. Fleury et J. Lange ont étudié l'action de l'acide periodique sur de nombreux corps polyhydroxylés. Ils ont montré notamment que le glucose est transformé en formol et en acide formique :



Chaque chaînon semble réagir individuellement. L'oxydation du fructose est beaucoup moins simple et ne peut s'expliquer de la même manière. Elle ne se fait pas avec 5 atomes d'oxygène et ne donne pas 2 molécules de formol. P. Fleury et J. Lange la comparent aux oxydations de la dioxyacétone et de l'acide tartrique qui donnent des corps à deux atomes de carbone :



« La réaction principale », disent-ils, « paraît calquée sur celle de la dioxyacétone, en donnant lieu à du formol et probablement à de l'acide glycolique (avec de l'acide formique pour les autres fonctions alcools secondaires); mais à côté de cette réaction, les faits expérimentaux forcent à admettre qu'une partie du lévulose est oxydée sur le type tartrique avec formation probable d'acide glyoxylique ».

Ces conclusions étant surtout hypothétiques, il nous a semblé

nécessaire de reprendre l'oxydation periodique des cétozes pour savoir pourquoi il n'y a pas, en première approximation, plus de 4,5 atomes d'oxygène consommé. Enfin, nous avons voulu identifier et doser les acides à deux atomes de carbone pour établir les formules d'oxydation.

Nous nous sommes d'abord efforcés de rendre la consommation d'oxygène égale à 5 atomes, et nous y sommes aisément parvenus en élevant la température ou en augmentant la concentration de l'acide periodique. Mais il ne faut pas dépasser certaines limites. En effet, à 55° et déjà même à 37°, avec de l'acide periodique 0,75 N préparé avec une solution saturée de periodate de K et  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ , on voit, pour le galactose, que la consommation d'oxygène passe en quelques heures de 5 à 8 atomes, tandis que l'acidité diminue et que du  $\text{CO}_2$  apparaît. La réaction est trop brutale : on brûle  $\text{HCOOH}$  en  $\text{CO}_2$  et  $\text{OH}_2$ . Il faut donc pour reconnaître et doser les corps intermédiaires opérer dans des conditions expérimentales assez douces et c'est pourquoi nous avons finalement choisi la température de 20° et une solution d'acide periodique M/10 en  $\text{O}_2$ , préparé avec le periodate de Ba et ne contenant que des traces de  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . Dans ces conditions, le galactose s'oxyde normalement en quelques heures. Les chiffres obtenus ensuite restent constants. Le galactose sert donc, en somme, de témoin supplémentaire à côté du témoin d'acide periodique. L'oxydation du galactose est d'ailleurs identique à celle du glucose et les chiffres que nous avons obtenus concordent parfaitement avec ceux de H. Hérissé, P. Fleury et M. Joly.

Outre l'oxydation des cétozes, nous avons étudié l'oxydation de l'arabinose et du xylose, sans chaîne latérale sur le noyau pyranique, et celle de l' $\alpha$ -glucoheptose qui, au contraire, a une chaîne latérale plus longue que celle des aldohexoses.

Nous donnons ci-dessous notre mode opératoire, les techniques qui nous ont servi et nos résultats sur l'oxydation des cétozes et des aldoses.

## PARTIR EXPÉRIMENTALE.

### MODE OPÉRATOIRE.

Dans un erlenmeyer de 150  $\text{cm}^3$  on met 1/2000° de molécule-gramme d'ose et 50  $\text{cm}^3$  d'acide periodique M/10 en  $\text{O}_2$ . Si l'on veut doser  $\text{CO}_2$ , on ferme l'erlenmeyer avec un bouchon de caoutchouc muni d'un robinet, on paraffine et l'on fait le vide avec une pompe à huile. La fiole est mise ensuite dans un thermostat réglé à un dixième de degré près à la température choisie pour l'expérience. On prépare autant de fioles qu'on veut étudier de durées d'oxydation et, en outre, des témoins de galactose et d'acide periodique.

Chaque dosage se fait, en général, avec des solutions N/10, sur une prise d'essai de 10  $\text{cm}^3$ , c'est-à-dire sur 1/10000° de molécule-gramme d'ose. Le nombre des  $\text{cm}^3$  des solutions N/10 nécessaires pour les titrages exprime ainsi directement le nombre des atomes ou des molécules-grammes des corps dosés, pour une molécule-

gramme d'ose. Les nombres obtenus avec  $I_2$  N/10 sont évidemment à diviser par deux.

### TECHNIQUES.

Les techniques qui nous ont servi ont été, pour la plupart, mises au point et décrites par P. Fleury et J. Lange. Nous ne donnerons quelques détails que pour celles que nous avons modifiées.

#### *Préparation de la solution $IO_4H$ M/10 en oxygène :*

Nous avons d'abord préparé l'acide periodique, comme P. Fleury et J. Lange, avec le periodate de K et  $SO_4H_2$ , puis nous l'avons préparé en passant par le periodate de Ba, comme E. L. Jackson et C. S. Hudson. Cette dernière façon de faire permet d'avoir une solution de  $IO_4H$  sans sulfate et qui ne contient que des traces de  $SO_4H_2$ .

*Dosage de l'oxygène consommé* par  $As_2O_3$  N/10 bicarbonaté et par  $I_2$  N/10, d'après la méthode de Malaprade. L'oxygène consommé est obtenu par différence entre le témoin d'acide periodique et la solution étudiée. ( $1\text{ cm}^3 I_2$  N/10 =  $1/20000^{\circ}$  d'atome.g. d'oxygène).

*Dosage du formol* par précipitation avec une solution de diméthyldihydrorésorcine (dimédon). Pour que la précipitation soit bonne, il faut, en détruisant l'excès de  $IO_4H$ , ne pas mettre trop de  $CO_3NaH$ .

Si P est le poids du précipité en mg et p le nombre des mol.-g. de formol par mol.-g. d'ose, on a :

$$p = \frac{P}{292} \times 10$$

*Dosage des corps réducteurs totaux* par iodo-mercuremétrie, en recueillant le précipité de Hg réduit dans un tube à centrifuger de  $60\text{ cm}^3$ , en le lavant et en titrant  $I_2$  en excès dans le tube à centrifuger ( $1\text{ cm}^3 I_2$  M/10 =  $1/20000^{\circ}$  de mol.-g. de corps réducteur aldéhydique).

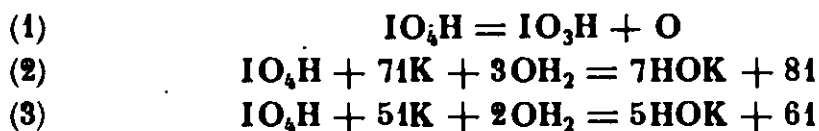
*Dosage de l'acidité totale* par HOK N/10, en présence de thymolphtaléine (Malaprade) ou par la méthode d'Arragon.

En présence de thymolphtaléine, l'acide periodique est bibasique et l'acide iodique, monobasique, mais la quantité d'acide periodique disparu se calcule aisément par l'oxygène consommé, puisque  $1\text{ cm}^3 I_2$  M/10 correspond à  $1/2\text{ cm}^3$  HOK N/10.

Si p est le nombre des  $\text{cm}^3$  de HOK N/10 nécessaires pour neutraliser  $10\text{ cm}^3$  d'acide periodique N/10, q le nombre des  $\text{cm}^3$  de HOK N/10 nécessaires pour neutraliser la solution étudiée,  $V/2$  le nombre des  $\text{cm}^3$  de HOK N/10 qui correspond à  $V\text{ cm}^3$  de  $I_2$  N/10 et X le nombre des mol.-g. d'acide formé par mol.-g. d'ose, on a :

$$X = \frac{V}{2} - (p - q)$$

Par la méthode de G. Arragon on élimine le periodate et l'iodate à l'état d'iodure et on calcule la quantité de HOK formée pendant cette élimination :



A 10 cm<sup>3</sup> des solutions d'acide periodique et d'ose oxydé on ajoute 75 cm<sup>3</sup> de ClH N/10 et 5 cm<sup>3</sup> de IK à 20 0/0. On titre l'iode libéré par S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> N/10.

S'il faut pour le témoin d'acide periodique V cm<sup>3</sup> de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> N/10,  $\frac{V \times 7}{8}$  cm<sup>3</sup> représente HOK libérée par la réaction (2). S'il faut, pour la solution étudiée V<sub>n</sub> cm<sup>3</sup> de S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub> N/10,  $\frac{V-V_n}{2}$  cm<sup>3</sup> représente l'acide iodique formé par la réaction (1), et si l'on appelle p le nombre de cm<sup>3</sup> de HOK N/10 correspondant à cet acide on a :

$$p = \frac{V - V_n}{2} \times 5$$

Enfin  $\frac{V-V_n}{2} \times 6$  représente l'acide iodique en iode et sert à calculer l'excès d'acide periodique q en cm<sup>3</sup> de HOK N/10 :

$$q = \left[ V_n - \frac{V - V_n}{2} \times 6 \right] 7/8$$

Après avoir titré par S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>, on neutralise par HOK N/10, en présence de phénolphtaléine.

Si l'on a n cm<sup>3</sup> pour le témoin, N cm<sup>3</sup> pour la solution étudiée, l'acidité X produite pendant l'oxydation est en mol.-g. d'acide par mol.-g. d'ose :

$$X = (p + q + N - n)$$

*Dosage de l'acide formique* : On élimine l'excès d'acide periodique et l'acide iodique en ajoutant, à 20 cm<sup>3</sup> de solution étudiée, 15 cm<sup>3</sup> d'eau de baryte 0,3 n, en présence de phénolphtaléine. On agite et on sépare le précipité par centrifugation. On prélève 30 cm<sup>3</sup> du liquide surnageant, on l'acidifie par SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> et on fait un entraînement par la vapeur d'eau. On recueille 3 fois 200 cm<sup>3</sup> de distillat et on neutralise par HOK N/10 en présence de phénolphtaléine. Le 3<sup>e</sup> distillat étant neutralisé par 0,2 — 0,3 cm<sup>3</sup> de HOK N/10, on peut croire que tout l'acide volatil a été entraîné.

Soient x le nombre de HOK N/10 nécessaire pour neutraliser les 30/35 de la prise d'essai (20 cm<sup>3</sup>), X le nombre de mol.-g. d'acide par mol.-g. d'osc, on a :

$$X = \frac{x \times 35}{30 \times 2}$$

Cette technique donne directement la quantité d'acide volatil produit et peut remplacer la méthode manganométrique, longue et délicate, qui ne donne l'acide formique que par différence entre le « bloc formol-formique » et le formol-dimédon.

Nous avons caractérisé l'acide formique par la réduction de  $\text{NO}_3\text{Ag}$ , par la décoloration du bleu de méthylène en présence de bisulfite de sodium et par la formation de chlorure et de sulfate mercurieux à partir des sels mercuriques correspondants (G. Denigès).

*Dosage de  $\text{CO}_2$*  ; On extrait les gaz, on les recueille dans une ampoule fermée par 2 robinets, on rince plusieurs fois avec  $\text{N}_2$  pur, et on fait les analyses avec l'appareil Plantefol.

*Précipitation de l'acide glyoxylique* par l'acétophénone après recherche de cet acide par la coloration violette qu'il donne avec le tryptophane.

*Précipitation de l'acide glycolique* par la baryte après recherche de cet acide par la réaction colorée d'Elgrüve.

### 1° OXYDATION DES CÉTOSES.

Le tableau I résume les expériences que nous avons faites pour augmenter la consommation d'oxygène par les cétooses, et la rendre, comme pour les aldoses, égale à 5 atomes. Ces expériences ont été faites dans les conditions de P. Fleury et de J. Lange, en ajoutant 5  $\text{cm}^3$  de solution d'ose à 1 0/0 à 50  $\text{cm}^3$  d'acide periodique M/10 en  $\text{O}_2$  préparé avec le periodate de K et  $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}$ .

A 18, 25 et 37° la consommation d'oxygène des cétooses n'atteint pas 5 atomes, tandis qu'à 55° elle l'égale ou même la dépasse un peu. De plus, si on compare les deux dosages de formol, on voit que le formol-dimédon est inférieur au formol-iodo-mercurimétrique au début des expériences, à 18, 25 et 37° et que ces deux formols deviennent égaux à la fin des expériences. A 55°, les deux formols sont, au contraire, égaux dès le début. Il y a donc décomposition

TABLEAU I.

*Action de la température sur l'oxydation des cétooses.*

| Température d'oxy-<br>dation.....                  | $\alpha$ -d-Galac-<br>tose<br>(1 mol.-g.) |     |     |  | $\beta$ -d-Fructose<br>(1 mol.-g.) |     |     |         | $\alpha$ -l-Sorbose<br>(1 mol.-g.) |             |         |             | $\alpha$ -d-Tagatose<br>(1 mol.-g.) |     |     |         |
|----------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----|-----|--|------------------------------------|-----|-----|---------|------------------------------------|-------------|---------|-------------|-------------------------------------|-----|-----|---------|
|                                                    | 18°                                       | 25° | 55° |  | 18°                                | 25° | 37° | 55°     | 18°                                | 25°         | 37°     | 55°         | 18°                                 | 25° | 37° | 55°     |
| Oxygène consommé.<br>(atomes-g.)                   | 1/2 h.                                    |     |     |  | 4.0                                |     | 4.0 |         | 4.2                                |             | 4.0     |             | 4.1                                 |     | 4.1 |         |
|                                                    | 1 h.                                      |     |     |  | 4.6                                | 4.8 | 5.0 | 3.9     | 4.0                                | 4.3         | 4.0     |             | 4.1                                 | 4.5 | 4.0 | 4.1 4.5 |
|                                                    | 6 h.                                      |     |     |  | 4.8                                |     |     | 4.0 4.4 | 4.5 4.9                            | 4.2 4.5     | 4.6 4.9 | 4.2 4.5     | 4.6 5.0                             |     |     |         |
|                                                    | 24 h.                                     |     |     |  | 5.0                                |     |     | 4.6     | 4.6                                | 4.6         | 4.7     |             |                                     |     |     |         |
|                                                    | 48 h.                                     |     |     |  | 5.0                                |     |     | 4.7     | 4.6                                | 4.6         | 4.7     |             | 4.6                                 |     | 4.6 |         |
|                                                    | 3-4 j.                                    |     |     |  | 5.0 5.0 5.0                        |     |     | 4.4     | 5.3                                | 4.7         | 5.1     | 4.7 4.7 5.3 |                                     |     |     |         |
| Formol-iodo mercu-<br>rimétrique.....<br>(mol. g.) | 6 h.                                      |     |     |  | 1.0 1.0 0.9                        |     |     | 2.0     | 1.9                                | 2.1 1.8 1.7 |         |             | 2.0                                 |     | 1.7 |         |
|                                                    | 3 j.                                      |     |     |  | 1.1 1.0 1.0                        |     |     | 1.8     | 1.7                                | 1.8 1.8 1.7 |         |             | 1.7                                 |     | 1.8 |         |
| Formol dimédon.....<br>(mol. g.)                   | 6 h.                                      |     |     |  | 1.0 1.0 0.9                        |     |     | 1.6     | 1.8                                | 1.6 1.6 1.6 |         |             | 1.6                                 |     | 1.8 |         |
|                                                    | 3 j.                                      |     |     |  | 0.9 1.0 1.0                        |     |     | 1.8     | 1.8                                | 1.8 1.6 1.7 |         |             | 1.7                                 |     | 1.8 |         |

TABLEAU II.

*Oxydation des cétohexoses à 20°.*

|                                          | α-d-Galactose<br>(1 mol.-g.) |      |      |      |      |      | β-d-Fructose<br>(1 mol.-g.) |      |      |      |      |      | α-L-Sorbose<br>(1 mol.-g.) |      |      |      |      |      | α-d-Tagatose<br>(1 mol.-g.) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |     |
|------------------------------------------|------------------------------|------|------|------|------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|----------------------------|------|------|------|------|------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
|                                          | 1                            | 2    | 3    | 15   | 24   | 40   | 3-4                         | 1    | 2    | 3    | 15   | 24   | 40                         | 3-4  | 1    | 2    | 3    | 15   | 24                          | 40   | 3-4  | 1    | 2    | 3    | 15   | 24   | 40   | 3-4  | 1    | 2    | 3    | 15   | 24   | 40   | 3-4  |     |
| Durée de l'oxydation.                    | h.                           | h.   | h.   | h.   | h.   | h.   | j.                          | h.   | h.   | h.   | h.   | h.   | h.                         | h.   | j.   | h.   | h.   | h.   | h.                          | h.   | h.   | j.   | h.   | h.   | h.   | h.   | h.   | h.   | j.   | h.   | h.   | h.   | h.   | j.   |      |     |
| Oxygène consommé<br>(atomes-g.)          | 4.5                          | 4.0  | 4.8  | 5.0  | 5.0  | 4.9  | 5.0                         | 4.0  | 4.1  | 4.2  | 4.7  | 4.7  | 4.7                        | 4.7  | 4.9  | 4.2  | 4.1  | 4.1  | 4.8                         | 4.8  | 4.9  | 4.9  | 4.1  | 4.0  | 4.1  | 4.7  | 4.7  | 4.8  | 4.9  | 4.1  | 4.0  | 4.1  | 4.7  | 4.7  | 4.8  | 4.9 |
| Réducteur total<br>(mol.-g.)             | 0.9                          | 1.0  | 1.0  | 1.2  | 1.0  | 1.0  | 1.1                         | 2.3  | 2.3  | 2.4  | 1.9  | 1.8  | 1.8                        | 2.2  | 2.4  | 2.3  | 1.8  | 1.7  | 1.7                         | 1.7  | 1.8  | 2.4  | 2.5  | 2.4  | 1.7  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 2.4  | 2.5  | 2.4  | 1.7  | 1.8  | 1.8  | 1.8 |
| Formol (mol.-g.)                         | 0.9                          | 0.9  | 0.9  | 1.0  | 0.9  | 1.0  | 1                           | 1.5  | 1.3  | 1.4  | 1.8  | 1.8  | 1.8                        | 1.6  | 1.6  | 1.6  | 1.6  | 1.6  | 1.6                         | 1.6  | 1.8  | 1.6  | 1.5  | 1.6  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.6  | 1.5  | 1.6  | 1.8  | 1.8  | 1.8  | 1.8  |     |
| Différence                               | 0                            | 0.1  | 0.1  | 0.2  | 0.1  | 0    | 0.1                         | 0.7  | 1.0  | 1.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0                        | 0.8  | 0.8  | 0.7  | 0.1  | 0.1  | 0.1                         | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.8  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.8  | 0.0  | 0.0  | 0.0  | 0.0  |     |
| Acides totaux (thymolphtalène) (mol.-g.) | 4.6                          | 4.6  | 4.8  | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.0                         | 3.0  | 3.1  | 3.2  | 3.1  | 3.1  | 3.1                        | 3.0  | 3.2  | 3.2  | 3.2  | 3.1  | 3.2                         | 3.1  | 3.2  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.0  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.1  | 3.0  | 3.0  |     |
| Acides totaux (IK + ClH)                 | 4.6                          | 4.9  | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.0                         | 3.1  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 3.1                        | 2.9  | 3.0  | 3.0  | 3.0  | 3.1  | 3.1                         | 3.1  | 3.1  | 3.0  | 3.1  | 3.2  | 3.1  | 3.1  | 3.2  | 3.1  | 3.1  | 3.2  | 3.1  | 3.1  | 3.2  | 3.1  | 3.1  |     |
| Acides volatils (mol.-g.)                | 4.5                          | 4.5  | 4.6  | 4.6  | 5.0  | 4.7  | 4.9                         | 2.3  | 2.4  | 2.3  | 2.7  | 2.8  | 3.1                        | 3.0  | 2.3  | 2.3  | 2.3  | 2.8  | 2.8                         | 2.8  | 3.0  | 2.3  | 2.2  | 2.2  | 2.7  | 3.2  | 2.9  | 3.0  | 3.0  | 2.2  | 2.2  | 2.7  | 3.2  | 2.9  | 3.0  |     |
| Différence                               | 0.1                          | 0.1  | 0.2  | 0.0  | 0.0  | 0.3  | 0.0                         | 0.7  | 0.5  | 0.6  | 0.2  | 0.2  | 0.1                        | 0.5  | 0.2  | 0.7  | 0.2  | 0.3  | 0.1                         | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  |     |
|                                          | 0.1                          | 0.1  | 0.2  | 0.0  | 0.0  | 0.3  | 0.0                         | 0.7  | 0.5  | 0.6  | 0.2  | 0.2  | 0.1                        | 0.5  | 0.2  | 0.7  | 0.2  | 0.3  | 0.1                         | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  |     |
|                                          | 0.1                          | 0.1  | 0.2  | 0.0  | 0.0  | 0.3  | 0.0                         | 0.7  | 0.5  | 0.6  | 0.2  | 0.2  | 0.1                        | 0.5  | 0.2  | 0.7  | 0.2  | 0.3  | 0.1                         | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  |     |
|                                          | 0.1                          | 0.1  | 0.2  | 0.0  | 0.0  | 0.3  | 0.0                         | 0.7  | 0.5  | 0.6  | 0.2  | 0.2  | 0.1                        | 0.5  | 0.2  | 0.7  | 0.2  | 0.3  | 0.1                         | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  | 0.0  | 0.8  | 1.0  | 0.9  | 0.4  | 0.1  | 0.3  | 0.1  |     |
| CO <sub>2</sub> (mol.-g.)                | 0.00                         | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00                        | 0.01 | 0.00 | 0.02 | 0.37 | 0.41 | 0.77                       | 0.76 | 0.07 | 0.00 | 0.12 | 0.63 | 0.74                        | 0.70 | 0.77 | 0.05 | 0.07 | 0.00 | 0.42 | 0.00 | 0.80 | 0.80 | 0.00 | 0.07 | 0.00 | 0.42 | 0.00 | 0.80 | 0.80 |     |
| Bilans de C expérimentaux                |                              |      |      |      |      |      | 6.1                         |      |      |      |      |      |                            |      | 5.75 |      |      |      |                             |      | 5.76 |      |      |      |      |      |      |      | 5.79 |      |      |      |      |      |      |     |
| Bilans théoriques                        |                              |      |      |      |      |      | 6.00                        |      |      |      |      |      |                            |      | 6.00 |      |      |      |                             |      | 6.00 |      |      |      |      |      |      |      | 6.00 |      |      |      |      |      |      |     |

lente à basse température de corps intermédiaires et décomposition rapide à température plus élevée.

C'est à 20° que la mise en évidence et la recherche des corps intermédiaires se font le mieux. Le tableau II résume les résultats de nos recherches sur les cétohexoses en solution à 1/2000 dans  $\text{IO}_4\text{H}$  M/10 en  $\text{O}_2$ , préparé avec le periodate de Ba.

L'oxydation des cétohexoses montre que :

1) La consommation d'oxygène augmente avec la durée de l'expérience. Elle atteint rapidement 4 atomes (en 4 h.), s'approche ensuite de 5, mais ne les atteint pas.

2) Il y a toujours moins de 2 molécules de formol, alors qu'au début il y a toujours plus de 2 molécules de corps réducteurs totaux et qu'il y en a environ 2 à la fin de l'oxydation.

3) Il y a 3 molécules d'acides totaux, mais il n'y a que 2 molécules d'acide volatil ( $\text{HCOOH}$ ) au début et près de 3 à la fin de l'oxydation.

4) Il se dégage lentement 0,8 molécule de  $\text{CO}_2$ .

L'augmentation de  $\text{O}_2$  et de  $\text{HCOOH}$ , la production de  $\text{CO}_2$  et la diminution de la différence entre les corps qui titrent par iodomercurimétrie et le formol s'expliquent par l'oxydation lente en  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCOOH}$  d'une substance réductrice. Or, P. Fleury et G. Bon-Bernatets ont montré que l'oxydation de l'acide tartrique se fait en donnant de l'acide glyoxylique, lequel s'oxyde ensuite en  $\text{CO}_2$  et  $\text{HCOOH}$ .

Nous avons pensé que l'oxydation des cétohexoses pouvait, elle aussi, se faire par l'intermédiaire de l'acide glyoxylique et nous avons recherché cet acide. Nous avons obtenu avec une solution de tryptophane, en milieu sulfurique, l'anneau violet qui caractérise l'acide glyoxylique et nous avons également fait la réaction de J. Bougault avec l'acétophénone en suivant la technique d'extraction et de précipitation de P. Fleury et de J. Lange, mais après avoir éliminé la plus grande partie de  $\text{IO}_4\text{H}$  et de  $\text{IO}_3\text{H}$  par  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Le produit que nous avons ainsi préparé fond à + 132° au bloc Maquenne, comme un échantillon provenant de l'acide glyoxylique lui-même.

La quantité d'acide glyoxylique se calcule, soit par le  $\text{CO}_2$  final, soit par la différence entre les deux dosages de réducteurs au début de l'expérience. Or, on voit d'après le tableau II que ces chiffres concordent bien et qu'il y a environ 0,8 mol.-g. d'acide glyoxylique par mol.-g. d'ose. Mais l'acide glyoxylique n'est pas le seul corps intermédiaire de l'oxydation periodique des cétohexoses. Il faut, en effet, supposer qu'il se forme un corps qui ne s'oxyde pas au cours des expériences, puisque la consommation d'oxygène n'atteint jamais 5, comme pour le galactose. De plus, les bilans de carbone expérimentaux sont toujours inférieurs aux bilans théoriques et indiquent que 0,2 mol.-g. échappe au dosage. Comme la réaction d'Elgrüve est toujours positive, nous pensons que ce corps intermédiaire recherché est l'acide glycolique. Nous avons vainement tenté de l'extraire et d'en faire du glycolate de baryum : les solutions en contiennent trop peu.

Le tableau III résume nos expériences sur les cétoheptoses à 20°. Elles ont été faites avec 1/2000° de mol.-g. d'ose dans 50 cm<sup>3</sup>  $\text{IO}_4\text{H}$  M/10 en  $\text{O}_2$ , préparé avec le periodate de Ba.



Nous avons fait les mêmes dosages que pour les cétohexoses.

TABLEAU III.

*Oxydation des cétoheptoses à 20°*

| Durée de l'oxydation...            | $\alpha$ -d-Glucoheptulose<br>(1 mol.-g.) |      |      |       |        | Mannocétoheptose<br>(1 mol.-g.) |      |      |       |        | Perséulose anhydre<br>(1 mol.-g.) |      |      |       |        |
|------------------------------------|-------------------------------------------|------|------|-------|--------|---------------------------------|------|------|-------|--------|-----------------------------------|------|------|-------|--------|
|                                    | 1 h.                                      | 3 h. | 5 h. | 24 h. | 3-4 j. | 1 h.                            | 3 h. | 5 h. | 24 h. | 3-4 j. | 1 h.                              | 3 h. | 5 h. | 24 h. | 3-4 j. |
| Oxygène consommé... (atomes-g.)    | 5.2                                       | 5.4  | 5.7  | 5.8   | 5.9    | 4.9                             | 5.1  | 5.7  | 5.9   | 5.9    | 5.2                               | 5.2  | 5.8  | 5.9   | 6      |
| Réducteur total (mol.-g.).         | 2.5                                       | 2.3  | 2.0  | 2.1   | 2.0    | 2.1                             | 2.4  | 2.0  | 1.9   | 1.9    | 2.3                               | 2.4  | 2.2  | 1.8   | 1.7    |
| Formol (mol.-g.)                   | 1.8                                       | 1.8  | 1.8  | 1.8   | 1.8    | 1.6                             | 1.7  | 1.9  | 1.9   | 1.9    | 1.8                               | 1.9  | 1.9  | 1.6   | 1.6    |
| Différence ...                     | 0.7                                       | 0.5  | 0.2  | 0.3   | 0.2    | 0.5                             | 0.7  | 0.1  | 0.0   | 0.0    | 0.5                               | 0.5  | 0.3  | 0.2   | 0.1    |
| Acides totaux (IK+ClH)...          | 4.0                                       | 4.0  |      | 3.8   | 4.0    | 3.9                             | 3.9  | 4.5  | 3.7   | 4.0    | 4.3                               | 4.1  | 4.2  | 4.2   | 4.3    |
| (mol.-g.)                          |                                           |      |      |       |        |                                 |      |      |       |        |                                   |      |      |       |        |
| Acide volatil. (mol.-g.)           | 3.1                                       | 3.2  | 3.5  | 3.9   | 4.0    | 3.1                             | 3.1  | 3.5  | 4.0   | 4.0    | 3.2                               | 3.2  | 3.6  | 4.1   | 4.1    |
| Différence ...                     | 0.9                                       | 0.8  |      | 0.1   | 0.0    | 0.8                             | 0.8  | 1.0  |       | 0.0    | 1.1                               | 0.9  | 0.6  | 0.1   | 0.2    |
| CO <sub>2</sub> (mol.-g.).         | 0.09                                      | 0.15 | 0.50 | 0.56  | 0.72   | 0.05                            | 0.09 | 0.12 | 0.55  | 0.74   | 0.14                              | 0.18 | 0.18 | 0.55  | 0.65   |
| Bilans de carbone expérimentaux... |                                           |      |      |       |        | 6.72                            |      |      |       |        | 6.73                              |      |      |       | 6.05   |
| Bilans théoriques.....             |                                           |      |      |       |        | 7.00                            |      |      |       |        | 7.00                              |      |      |       | 7.00   |

On voit que l'oxydation des cétoheptoses s'explique, comme celle des cétohexoses, par la formation d'un corps intermédiaire qui s'oxyde lentement. Nous avons pu déceler et caractériser l'acide glyoxylique. D'après les différences entre les acidités totale et volatile du début, et d'après le CO<sub>2</sub> final, on voit qu'il se forme 0,8-0,9 mol.-g. d'acide glyoxylique par mol.-g. d'ose. Avec les cétoheptoses, et pour les mêmes raisons que pour les cétohexoses, nous sommes obligés de supposer qu'il se forme un peu d'acide glycolique, mais il s'en forme probablement moins qu'avec les cétohexoses, car le formol-dimédon (1,9) est presque égal au chiffre théorique (2). Bien que la réaction d'Elgrûve soit toujours fortement positive, il n'est pas possible d'isoler le glycolate de Ba.

## 2° OXYDATION DES ALDOSES.

Le tableau IV résume quelques expériences que nous avons faites sur l'arabinose, le xylose et l' $\alpha$ -d-glucoheptose dans les mêmes conditions que pour les autres oses.

L'oxydation des aldopentoses est en tous points semblable à celle des aldohexoses. On ne peut déceler de corps intermédiaires. L'oxydation de l' $\alpha$ -d-glucoheptose est, au contraire, légèrement différente et doit être déjà trop brutale à 20°. Il y a, en effet, libération de traces d'iode dès le début de l'expérience et dégagement de CO<sub>2</sub>. Enfin, la consommation d'oxygène dépasse la consommation

TABLEAU IV.

*Oxydation des aldoses à 20°.*

|                                      | <i>β</i> -l-Arabinose<br>(1 mol.-g.) |         | <i>α</i> -d-Xylose<br>(1 mol.-g.) |         | <i>α</i> -d-Glucoheptose<br>(1 mol.-g.) |         |         |          |          |          |           |  |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------------|---------|---------|----------|----------|----------|-----------|--|
|                                      | 5<br>h.                              | 3<br>j. | 5<br>h.                           | 3<br>j. | 1<br>h.                                 | 3<br>h. | 5<br>h. | 15<br>h. | 24<br>h. | 40<br>h. | 3-4<br>j. |  |
| Durée de l'oxydation.....            |                                      |         |                                   |         |                                         |         |         |          |          |          |           |  |
| Oxygène consommé (atomes-g.)..       | 4.1                                  | 4.0     | 4.1                               | 4.0     | 5.8                                     | 5.9     | 6.4     |          | 6.2      |          | 6.4       |  |
| Réducteur total (mol.-g.).....       | 1.0                                  | 0.9     | 1.0                               | 1.0     | 1.5                                     | 1.4     | 1.0     | 1.2      |          | 1.0      | 1.1       |  |
| Formol (mol.-g.).....                |                                      | 0.9     |                                   | 0.9     | 0.9                                     | 1.0     | 0.9     | 0.9      | 1.0      | 1.0      | 0.9       |  |
| Différence.....                      |                                      | 0.0     |                                   | 0.1     | 0.5                                     | 0.5     | 0.1     | 0.2      |          | 0.0      | 0.1       |  |
| Acides totaux (IK + ClH) (mol.-g.).. | 4.2                                  | 4.0     | 4.1                               | 3.9     | 5.0                                     |         | 5.5     |          | 5.7      |          | 6.0       |  |
| Acides volatils (mol.-g.).....       | 4.0                                  | 4.0     | 4.0                               | 4.0     | 4.6                                     | 5.7     | 5.2     |          | 5.8      |          | 5.8       |  |
| Différence.....                      | 0.2                                  | 0.0     | 0.1                               | -0.1    | 0.4                                     |         | 0.3     |          | -0.1     |          | 0.2       |  |
| CO <sub>2</sub> (mol.-g.).....       | 0.00                                 | 0.00    | 0.00                              | 0.00    | 0.02                                    | 0.03    | 0.09    |          | 0.35     |          | 0.53      |  |
| Bilans de C expérimentaux.....       |                                      | 4.90    |                                   | 5.00    |                                         |         |         |          |          |          | 7.43      |  |
| Bilans théoriques.....               |                                      | 5.00    |                                   | 5.00    |                                         |         |         |          |          |          | 7.00      |  |

théorique et le bilan de carbone expérimental est nettement supérieur au bilan théorique. Il doit y avoir, comme pour le galactose dans IO<sub>4</sub>H 0,35 N à 37 ou 55°, des décompositions secondaires. En première approximation cependant, on peut dire que l'heptose s'oxyde comme les autres aldoses.

## CONCLUSIONS.

De ces diverses oxydations on peut conclure que les aldoses en solution periodique réagissent sous leur forme linéaire.

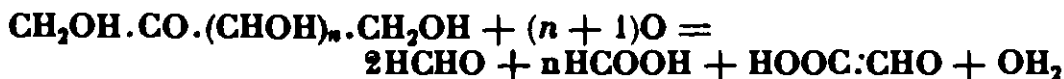
L'équation de P. Fleury et J. Lange est valable aussi bien pour les pentoses que pour les hexoses ou les heptoses et peut être généralisée :



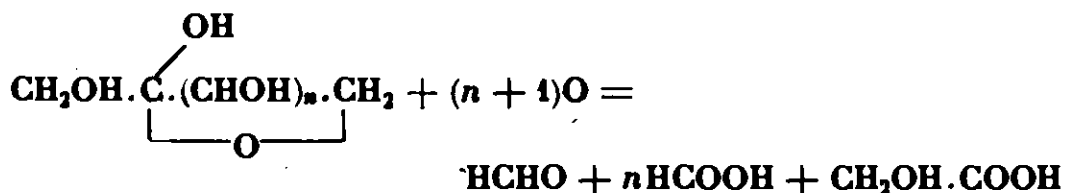
L'absence de chaîne latérale sur le noyau pyranique ou l'allongement de cette chaîne ne modifie en rien la marche de l'oxydation. L'aldose est entièrement et rapidement transformé en chaîne droite. Il est impossible, en outre, même dans les conditions douces que nous avons choisies de mettre en évidence des corps intermédiaires à plusieurs atomes de carbone. Avec les cétooses, au contraire, cela devient possible. L'acide periodique les oxyde en donnant de l'acide glyoxylique et de l'acide glycolique. Par analogie avec l'oxydation de l'acide tartrique, nous pensons que l'acide glyoxylique provient du groupe carbonyle et de la fonction alcoolique secondaire voisine. Les fonctions alcooliques primaires donnent du formol, et les autres fonctions alcooliques secondaires, de l'acide formique. Quant à l'acide glycolique, il semble être le témoin de la faible partie du cétoose qui reste sous forme aemi-acétalique et doit provenir des carbones 1 et 2.

L'oxydation des cétooses peut être formulée ainsi :

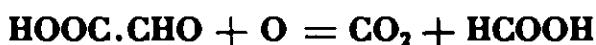
1) Réaction principale : (sur 0,8 mol.-g. environ).



Réaction secondaire : (sur 0,2 mol.-g. environ).



2) Oxydation lente de l'acide glyoxylique (sur 0,8 mol.-g. environ).



Les hypothèses de P. Fleury et J. Lange que nous rappelions au début de ce mémoire peuvent donc être retenues, mais c'est l'oxydation glyoxylique et non l'oxydation glycolique qui est de beaucoup la plus importante.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- ARRAGON, C. R., 1940, 211, 558.  
 BOUGAULT, C. R., 1909, 148, 1270.  
 DENIGES. Précis de Chimie analytique, Maloine, Paris, 1981.  
 ELGRÜNK, *Zeit. anal. Chem.*, 1932, 89, 121.  
 FLEURY et BON-BERNATETS, *J. Pharm. Chim.*, 1936, 23, 8<sup>e</sup> série, 85.  
 FLEURY et LANGE, *J. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 8<sup>e</sup> série, 196, 313, 409.  
 H. HÉBISSEY, P. FLEURY et M. JOLY, *Pharm. Chim.*, 1934, 20, 8<sup>e</sup> série, 149.  
 JACKSON et HUDSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 994.  
 MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 43, 833.

(Institut de Biologie Physico-Chimique, Paris,  
Service de Biochimie).

**N° 63. — Recherche et dosage des éléments autres que C, H, N et O dans les substances organiques;  
par M. Marcel DELÉPINE.**

(8.5.1941.)

En chauffant une matière organique avec du manganite de potassium, on la brûle grâce à l'oxygène du manganite supérieur au degré OMn, tandis que les éléments tels que Cl, Br, S, P, etc., sont fixés par l'alcali. On peut ainsi, en quelques instants, reconnaître ces éléments; par une adaptation convenable, ce même manganite peut servir à des dosages.

Le point de départ de ce travail remonte au souvenir d'expériences faites au laboratoire de Léon Prunier qui fut mon premier maître.

Prunier (1) avait proposé de doser le soufre et même le carbone des substances organiques en les brûlant avec du permanganate de potassium dans un tube à combustion. Lorsqu'on pratique cette méthode, on assiste à de fréquents emballements par suite du départ brusque de l'oxygène.

J'ai alors pensé qu'on modérerait la combustion en ajoutant du carbonate de sodium sec au permanganate; en fait, ce procédé m'a servi maintes fois pour doser le soufre et le phosphore lors de mes recherches sur les composés sulfurés et phosphorés, sans que j'aie rien publié à ce sujet. On trouvera toutefois des détails, notamment, dans une thèse de M. Compin intitulée : « sur les thiosulfocarbamates » et les xanthates de nickel et de cobalt » (Paris, Ecole supérieure de Pharmacie, 1919). Plusieurs autres collaborateurs s'en sont servis avec fruit.

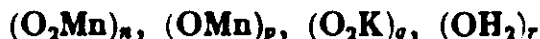
En gros, la marche de l'opération est celle des dosages d'halogène par la chaux. Avec un peu de soin, on dose même le soufre de substances relativement volatiles comme le sulfure d'éthylène monomère et ses homologues (2).

S'il y a du chlore comme dans un chlorosulfocyanate, tel que  $C_3H_6Cl(SCN)$ , ou dans le chloroxy-sulfure de carbone  $C_2S_2OCl_2$ , etc., (2), (3), on dose en même temps l'halogène avec de bons résultats.

Finalement, j'ai pensé à substituer le manganite de potassium au mélange de permanganate et de carbonate dont il est question plus haut. Cette matière, bien que mal définie, brûle la matière organique convenablement, grâce à son oxygène disponible, tandis que les éléments acides comme Cl, Br, I, S, Se, As, P sont fixés par l'alcali. Il n'y a pas de doute que F, Te, B, Si seraient retenus de la même façon. S'il y a des métaux, ils restent sous forme d'oxydes, sauf dans le cas du mercure qui se volatilise.

Je donnerai d'abord un aperçu sur le manganite, puis sur son emploi pour la recherche qualitative et pour le dosage des éléments.

*Manganite de potassium.* — Lors des oxydations des matières organiques par le permanganate de potassium en milieu neutre, on obtient un précipité qualifié ordinairement de bioxyde de manganèse. En réalité, on sait qu'il s'agit d'un manganite de potassium non défini, comportant une certaine proportion d'oxyde de manganèse-II, auquel revient une formule globale telle que :



Un moyen simple de se procurer un produit adéquat, c'est de réduire le permanganate de potassium par l'alcool. On peut procéder ainsi : on prend 100 g de  $MnO_4K$  pur qu'on dissout dans un litre et demi d'eau; on fait bouillir et on ajoute de l'alcool pur

(1) L. PRUNIER, *C. R. Ac. Sc.*, 1889, 109, 904.

(2) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1920, 27, 740; M. DELÉPINE et P. JAFFEUX, *Ibid.*, 1921, 29, 136.

(3) M. DELÉPINE, L. LABRO et M<sup>lle</sup> F. LANGE, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 1980.

par petites fractions en remuant (30-40 cm<sup>3</sup>), jusqu'à ce que le liquide soit décoloré; il faut presque une heure. On essore soigneusement et lave en deux ou trois fois avec 500 cm<sup>3</sup> d'eau chaude; cette quantité laisse une proportion d'alcali convenable. On extrait le gâteau de manganite, on le sèche à 100° d'abord, on le fragmente, puis on le porte à 220-250° dans une étuve ou un four électrique (l'étuve à gaz risquerait de le souiller d'acide sulfurique). On constate que le produit séché à 250° ne change guère de poids à 300°. On le passe aux tamis 20, puis 40 et on le conserve en flacons bien bouchés.

Un manganite séché à 250°, ainsi préparé, possède une composition centésimale se rapprochant de :

O<sub>2</sub>Mn.... 72-76      OMn.... 10-13      HOK.... 7-10      OH<sub>2</sub>.... quelques centièmes

L'oxygène disponible dans 75 0/0 de bioxyde par transformation en protoxyde correspond à celui de 68,6 0/0 d'oxyde de cuivre réduit à l'état de métal; en gros, le manganite possède un pouvoir oxydant égal aux deux tiers de celui de l'oxyde de cuivre : un gramme contient 0 g. 13 d'oxygène disponible avec 0 g. 10 de potasse. Comme la substance qui consommerait le plus d'oxygène pour brûler (méthane) en exige 4 fois son poids, on voit qu'avec 30 fois le poids manganite par rapport à la matière organique, on doit pourvoir à tous les cas de combustion, puisque des métalloïdes comme S, P, As exigent beaucoup moins d'oxygène et que les halogènes n'en demandent point.

*Recherches qualitatives.* — On prend, par exemple, 1 g. de manganite que l'on divise grossièrement en 0 g. 7 et 0 g. 3. On mêle sur un papier les 0 g. 7 avec 0 g. 02 à 0 g. 05 de substance broyée et on verse le mélange dans un tube à essai de 1 cm. au plus de diamètre extérieur; on verse par dessus le reste du manganite. On chauffe le tube sur un bec Bunsen en le tenant fortement incliné, en commençant par la partie supérieure et on descend progressivement le tube dans la flamme en lui imprimant un mouvement de rotation jusqu'à ce que les différentes parties soient portées au petit rouge. S'il y a du mercure, celui-ci se volatilise avec de l'eau dans les parties froides du tube, où on le reconnaît aisément à la loupe.

Après refroidissement, on verse la masse dans une fiole conique sans s'occuper des parcelles restées adhérentes; on les retrouvera plus tard, si besoin est. Dans la fiole, on verse 10 cm<sup>3</sup> d'eau et on fait bouillir quelques instants; on décante la partie claire et on en filtre 5-6 cm<sup>3</sup> qui pourront servir à la recherche des éléments; des prélèvements de l'ordre de 1 cm<sup>3</sup> sont suffisants dans la plupart des cas. Il n'y a qu'à se reporter aux manuels. On peut cependant indiquer une marche à suivre :

Acidifier par NO<sub>3</sub>H, ajouter du nitrate d'argent : un précipité signale Cl, Br, I. Si NH<sub>3</sub> dissout tout, absence d'iodure; chercher séparément Cl, Br par le réactif de Villiers, la fluorescéine, le réactif de Denigès, etc.; si NH<sub>3</sub> laisse un résidu : chercher I par le nitrite de sodium. S'il n'y a pas de précipité, la même prise peut servir pour chercher l'acide sulfurique par l'azotate de baryum.

Acidifier une autre prise par  $\text{NO}_3\text{H}$ . — Si  $\text{Cl}_2\text{Ba}$  précipité : soufre. Si le molybdate précipite : phosphore, éventuellement arsenic qu'on vérifiera par le réactif de Bougault

Acidifier largement une prise par  $\text{ClH}$  et faire bouillir; ajouter du sulfate d'hydrazine; chauffer; s'il y a un précipité rouge : sélénium.

L'oxyde de manganèse resté indissous est accompagné d'oxydes métalliques; tous ces oxydes peuvent retenir éventuellement le phosphore et l'arsenic. On dissout donc le résidu de la filtration dans  $\text{ClH}$  en terminant avec quelques grains d'acide oxalique, si on pense à l'arsenic qui doit être cherché en milieu chlorhydrique par le réactif hypophosphoreux de Bougault — ou bien dans l'acide nitrique avec adjonction d'acide oxalique, si on veut chercher le phosphore par le molybdate; la solution obtenue sera jointe à ce qui reste du filtrat primitif. Ces solutions chlorhydriques ou nitriques contiennent naturellement les métaux, et certains métalloïdes, si l'on a affaire à des substances organiques, telles que le plomb-tétréthyle, les composés de bismuth, d'étain, d'antimoine, etc. On cherchera ces éléments par des méthodes appropriées.

*Dosages.* — Le résultat qualitatif obtenu, il est évident que si l'on a des corps tels que le bismuth, l'étain, le cuivre, le plomb, le fer, etc., il sera plus simple de recourir aux méthodes déjà connues de destruction immédiate, sulfurique, nitrique, voire même perchlorique, où à la simple calcination, mais pour les halogènes, le soufre, le phosphore, l'arsenic, le sélénium, on pourra effectuer le dosage avec le manganite même.

On opère sensiblement comme dans les dosages d'halogènes par la chaux vive, avec un tube de verre de 1 cm. de diamètre intérieur et de 40 cm de long; ce tube sera en verre épais, fermé à un bout et chauffé sur une grille. On place au fond du tube 0 g. 5 à 1 g. de manganite, puis on verse par dessus le mélange bien broyé de 0 g. 3 de matière avec 6-7 g de manganite, de manière qu'il occupe 20 à 25 cm.; on rince le mortier qui a servi au mélange avec 3 ou 4 portions successives de 1 g de manganite qu'on met en avant du précédent.

Ceci étant, on a eu soin de ménager un espace libre au-dessus du manganite, soit en tapant le tube sur une table, soit mieux encore en ayant mis à l'intérieur avant le remplissage une baguette de verre de 6 mm de diamètre munie d'un crochet, un peu moins longue que le tube; on la retire doucement en tournant, le tube étant à peine incliné; elle laisse un vide qui permet ultérieurement la circulation facile des gaz et vapeurs formées au cours de la combustion.

Le tube placé dans la gouttière de la grille à combustion est chauffé en avant par un bec au rouge visible; on allume aussi le bec voisin du fond du tube et règle les allumages successifs d'avant en arrière pour que chaque bec ne soit ouvert que lorsque la portion antérieure de la grille est au rouge bien visible. Il faut environ  $3/4$  d'heure. Il n'est pas rare de constater une ignition au moment où la tranche chaude se trouve portée à une température convenable.

Après refroidissement, le contenu du tube est transvasé dans

100 cm<sup>3</sup> d'eau environ et rincé à plusieurs reprises. Les chlorure, bromure, iodure, sulfate, passent en solution et s'y retrouvent à l'état de sel alcalin; on ne saurait en dire autant des phosphates et arséniate qui se trouvent partiellement à l'état de sel de manganèse.

Dans le premier cas, on sépare la partie claire d'avec la bouillie d'oxyde de manganèse, on la filtre et on l'épuise méthodiquement par de petites quantités d'eau très chaude jusqu'à ce que le filtrat ne contienne plus l'élément visé. Ou bien, comme me l'a indiqué M. Guillaumin dans une note privée, on transvase le tout dans une fiole de 250 cm<sup>3</sup>; on ajuste à froid et filtre 200 cm<sup>3</sup> de liquide en repassant les premières portions; tenant compte du volume de manganite à raison de 4 cm<sup>3</sup> pour 10 g., on peut estimer sans grande erreur que les 200 cm<sup>3</sup> correspondent à 200/246 du total (si on a pris 10 g de manganite). Cette dernière façon de procéder est beaucoup plus commode.

*Soufre.* — Il ne reste plus qu'à doser le soufre ou les halogènes dans le liquide filtré. En ce qui concerne le sulfate de baryum, il est bon de laisser la presque totalité au fond du vase à précipiter et de le faire bouillir avec quelques cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique (pour enlever le manganèse éventuel), d'étendre d'eau, de décantier et de répéter encore une fois avant de faire passer le sulfate de baryum sur le filtre. Analyses faites sur : sulfure de tétraméthylthiuram C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>3</sub>; mercaptobenzothiazol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>NS<sub>2</sub>; sur sulfure de triphénylphosphine C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>SP.

*Halogènes.* — Pour les dosages d'halogènes, il n'y a rien de spécial. D'après M. Guillaumin, on peut même utiliser le titrage volumétrique selon Charpentier-Volhard. Je préfère les analyses par pesée. Analyses faites sur dichlorobenzène, dichloronitrobenzène, dibromobenzène.

*Sélénium.* — Un essai a été fait sur ma demande, par M. Jacques, avec le composé (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SeBr<sub>2</sub>. Le filtrat (200/250, selon Guillaumin) a été additionné de 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et mis à bouillir une demi-heure. On a ajouté 2 g de sulfate d'hydrazine et fait digérer longuement au B.-M.; on a filtré sur Gooch taré; vérification ayant été préalablement faite que le filtrat ne précipitait plus par une nouvelle digestion après addition d'acide chlorhydrique et de sulfate d'hydrazine. Trouvé, Se : 20.0 au lieu de 20.1. — Cette même substance a donné Br, 40.2 au lieu de 40.6.

*Arsenic.* — Dans ce cas, le manganite est dissous à chaud au moyen d'acide sulfurique (10 cm<sup>3</sup>) dilué au tiers, auquel on ajoute peu à peu de l'acide oxalique pour tout dissoudre. L'arsenic est amené à l'état d'arséniate par du permanganate jusqu'à coloration rose qu'on fait disparaître par une trace d'acide oxalique. On y dose ensuite l'arsenic en le réduisant à l'état d'arsénite par l'iodure de potassium, selon Fleury, etc. On peut se dispenser de l'oxydation au permanganate.

M. Compagnon a ainsi fait au laboratoire nombre de dosages convenables sur le stovarsol; M. Guillaumin m'en a communiqué d'autres également bons sur l'acide chloronitro-phénylarsinique.

*Phosphore.* — Tout le phosphore ne passe pas en solution si on se contente d'épuisements à l'eau; une certaine partie reste sous

forme de phosphate de manganèse. On doit donc tout dissoudre au moyen d'acide nitrique étendu de 4 volumes d'eau environ, avec addition progressive d'acide oxalique cristallisé; on termine par une ébullition qui détruit l'acide oxalique en excès, son oxydation étant ici favorisée par la présence de manganèse.

Le liquide amené à environ 200 cm<sup>3</sup> est alors précipité par le molybdate d'ammoniaque suivant les précautions indiquées dans les traités, mais une seule précipitation ne suffit pas; il y a une surcharge notable en raison de la présence de manganèse. Il a semblé bon d'opérer de la façon suivante : on laisse bien déposer ce premier précipité de molybdate et passe la liqueur claire sur un filtre en entraînant le moins possible de phosphomolybdate; on reprend et lave le précipité par la solution acide nitrique-nitrate d'ammonium recommandée, toujours en laissant bien déposer avant de filtrer. Le molybdate resté sur filtre est alors traité par une solution alcaline diluée faite au moment même avec de la potasse solide (pour éviter la présence de silice qui existe dans les solutions). La liqueur alcaline filtrée est reçue sur le molybdate; celui-ci se dissout en laissant des flocons d'oxyde de manganèse; on augmente encore leur insolubilité en ajoutant une solution de brome (dans le bromure de potassium); on chauffe sur un bain-marie et sépare ensuite le peroxyde de manganèse par filtration; on ajoute 8 à 10 g de nitrate d'ammonium en 30 cm<sup>3</sup> d'eau; on précipite de nouveau à l'état de phosphomolybdate d'ammonium par l'acide nitrique, en ayant soin d'adjoindre quelques cm<sup>3</sup> de liqueur molybdique; le précipité nouveau est séparé puis dissous dans l'ammoniaque; la liqueur est enfin dosée à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Cette marche à suivre plutôt ennuyeuse est d'ailleurs à peu près celle que Treadwall d'après Woy décrit dans son ouvrage (4); en l'appliquant, M. Chéritat, dans mon laboratoire, a obtenu de bons résultats.

*Mercure.* — J'ai aussi effectué de bons dosages du mercure et du chlore dans le mercure chloréthyle Cl.Hg.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Pour résumer : il est certain que par l'emploi du manganite de potassium, on peut rechercher les éléments, tels que Cl, Br, I, S, Se, As, P, Hg, etc., par une manipulation qui ne comporte qu'un seul réactif de départ et cela sans danger, avec rapidité. Des essais confiés à des débutants le confirment. Le même réactif peut servir avec efficacité et précision aux dosages; mais il va sans dire que les éléments étant connus par la recherche préalable, d'autres méthodes plus particulières pour les doser peuvent leur être appliquées. En tous cas, pour nombre d'éléments, on peut éviter d'employer la méthode de Carius, relativement dangereuse.

(4) TREADWELL, *Chimie analytique*. Trad. franç. de 1912, 2, 405.



**N° 64. — Obtention des vanadates de lithium par voie humide ; par E. CARRIÈRE et H. GUITTER.**

(1.2.1940.)

Nous nous sommes proposés d'étudier en fonction du  $p_H$  du milieu liquide dans lequel ils prennent naissance, la formation des vanadates de lithium de formule générale  $V_2O_5, pLi_2O$ .

Nous avons placé dans 18 béchers 25 cm<sup>3</sup> d'une solution de métavanadate de lithium, contenant  $\frac{8}{1000}$  de molécule-gramme, obtenue par action de quantités pesées de vanadate d'ammonium et de lithine.

Nous avons fait varier le  $p_H$  en additionnant chacun des béchers d'acide chlorhydrique, d'acide acétique ou de lithine.

Voici quels sont les  $p_H$  obtenus dans les divers essais :

| cm <sup>3</sup> HClN | $p_H$ | cm <sup>3</sup> LiOHN | $p_H$ | cm <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> H | $p_H$ |
|----------------------|-------|-----------------------|-------|---------------------------------------------------|-------|
| 6 cm <sup>3</sup>    | 3,7   | 1 cm <sup>3</sup>     | 8,5   | pur                                               |       |
| 5                    | 3,7   | 4                     | 9,1   | 10 cm <sup>3</sup>                                | 3,7   |
| 4                    | 4,4   | 8                     | 9,3   | 1 cm <sup>3</sup>                                 | 4     |
| 3                    | 6,2   | 12                    | 9,6   |                                                   |       |
| 2                    | 6,4   | 16                    | 9,8   | normal                                            |       |
| 1                    | 6,6   | 20                    | 10    |                                                   |       |
| 0                    | 7,3   | 24                    | 10,4  | 1 cm <sup>3</sup>                                 | 6,7   |
|                      |       | 32                    | 11,1  |                                                   |       |

L'allure de la variation du  $p_H$  en fonction des additions d'acide chlorhydrique et de lithine met en évidence la formation de trois sels *en solution* correspondant chacun à une variation rapide du  $p_H$  :

|                                           |                  |
|-------------------------------------------|------------------|
| Le bivanadate de 3,7 à 6,2 .....          | $2V_2O_5, Li_2O$ |
| Le métavanadate de 6,6 à 8,5 .....        | $V_2O_5, Li_2O$  |
| Le vanadate tétralithique de 10 à 11 .... | $V_2O_5, 4Li_2O$ |

Les fortes additions d'acide (6 et 5 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique N, 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique pur) sont accompagnées de la précipitation de produits rougeâtres non cristallins et le  $p_H$  se fixe à 3,7.

Nous avons ensuite enfermé ces béchers dans une armoire-dessiccateur où les dissolutions se sont évaporées en un laps de temps de l'ordre de cinq semaines :

1° Dans toutes les solutions de  $p_H$  inférieur à 9, il apparaît des cristaux trichniques d'une teinte rouge ou orangée ;

2° Dans les solutions de  $p_H$  compris entre 7,3 et 9,1 inclus, il apparaît en outre de petits cristaux blancs étoilés ;

3° Les solutions de  $p_H$  compris entre 9,3 et 10 se sont réduites en un liquide sirupeux très épais dont le volume ne diminuait plus et où n'apparaissait aucun germe cristallin. Par lavages prolongés à l'alcool nous sommes arrivés à en extraire un solide pulvérulent blanc ;

4° Les solutions de  $p_H$  compris entre 10,4 et 11,1 ont laissé déposer une poudre cristalline blanche au cours de l'évaporation.

Nous avons analysé ces produits en dosant le lithium par pesée

sous forme de phosphate et l'anhydride vanadique volumétriquement par l'anhydride sulfureux et le permanganate de potassium.

Les cristaux rouges qui ont pris naissance en milieu de  $p_H$  3,7 à 4,4 sont un trivanadate heptahydraté  $3V_2O_5, Li_2O, 7H_2O$ .

Les cristaux orangés issus des solutions de  $p_H$  6,2 à 9,1 sont le bivanadate heptahydraté  $2V_2O_5, Li_2O, 7H_2O$  (i).

Notons que la faiblesse de la masse moléculaire de la lithine par rapport à celle de l'anhydride vanadique rend difficile la détermination du nombre  $p$  pour les vanadates acides et douteuses les nombreuses valeurs très voisines qui ont été données (3).

Les cristaux blanc crème apparus de  $p_H$  7,3 à 9,1 sont le métavanadate trihydraté  $V_2O_5, Li_2O, 3H_2O$  (1) (2) (3).

Les poudres blanches très solubles sont le pyrovanadate  $V_2O_5, 2Li_2O, 2,540$  (1) (3) au voisinage de  $p_H$  9,3 et l'orthovanadate, peu fusible, de  $p_H$  9,6 à 10  $V_2O_5, 3Li_2O$  avec 3 ou 8  $H_2O$  (1, 3, 4).

La poudre cristalline blanche obtenue de  $p_H$  10,4 à 11,1 répond à la formule  $V_2O_5, 5Li_2O, 7H_2O$ .

Les précipités colloïdaux obtenus en milieu très acide sont très riches en anhydride vanadique et contiennent des quantités faibles et variables de lithine et d'eau.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) DITTE, C. R., 1887, 104, 902, 1061, 1068, 1705, 1844.
- (2) BERZÉLIUS, *Acad. Handtl.*, Stockholm, 1831, p. 1.
- (3) RAMMELSBERG, *Sitzberg. Akad.*, Berlín, 1888, p. 3; *Wied. Ann.*, 1883, 20, 938.
- (4) ROSENHEIM et REGLIN, *Z. anorg. Chem.*, 1922, 120, 111.

#### N° 65. — Préparation par voie sèche de vanadates alcalins et de baryum ; par E. CARRIÈRE et H. GUITER.

(1.2.1940.)

Nous avons cherché à préparer des vanadates alcalins en faisant agir de l'anhydride vanadique  $V_2O_5$  sur des carbonates et sulfates alcalins fondus.

Par action sur les carbonates dans ces conditions, on a signalé l'obtention d'orthovanadates  $V_2O_5, 3M_2O$  de lithium (1), sodium (2) et potassium (1).

Nous déduisons la constitution du vanadate de la perte en anhydride carbonique ou en anhydride sulfurique.

Nous avons bien vérifié qu'à partir des carbonates nous obtenions l'orthovanadate pour le lithium et le sodium  $V_2O_5, 3M_2O$  ; mais pour le potassium ainsi que pour le rubidium et le césium, à partir des carbonates nous obtenons le pyrovanadate  $V_2O_5, 2M_2O$ .

Par l'action de l'anhydride vanadique sur leurs sulfures, les métaux alcalins se classent en 1 à 3 groupes :

Le lithium donne un vanadate de formule  $5V_2O_5, 4M_2O$  ;

Le sodium et le potassium donnent l'hexavanadate  $3V_2O_5, 2M_2O$  ;  
Le rubidium et le cæsium donnent le bivanadate  $2V_2O_5, M_2O$ .

Tous ces sels sont facilement fusibles au chalumeau ; tous sont solubles dans l'eau. Les sels de rubidium et de cæsium sont hygroscopiques et déliquescents.

Ainsi solidifiés après fusion, l'orthovanadate de lithium est gris, celui de sodium est beige clair et au bout de plusieurs mois se délite en écailles blanches ; le pyrovanadate de potassium est très légèrement rosé, ceux de rubidium et de cæsium sont blancs.

Le vanadate  $5V_2O_5, 4Li_2O$  est beige ; les hexavanadates de sodium et de potassium sont brun noir ; les bivanadates de rubidium et de cæsium sont brun rouge.

Les hexavanadates de sodium et de potassium donnent lieu à un phénomène de rochage extrêmement violent.

Nous remarquons que dans chaque série le rapport  $\frac{\text{mol. } M_2O}{\text{mol. } V_2O_5}$  diminue lorsque la masse atomique du métal augmente.

| $\frac{\text{mol. } M_2O}{\text{mol. } V_2O_5}$ | Li  | Na   | K    | Rb  | Cs  |
|-------------------------------------------------|-----|------|------|-----|-----|
| Carbonates..                                    | 3   | 3    | 2    | 2   | 2   |
| Sulfates ....                                   | 0,8 | 0,66 | 0,66 | 0,5 | 0,5 |

Nous avons tenté sur le baryum des essais parallèles, sans obtenir bien entendu la fusion de ses sels, mais simplement celle de l'anhydride vanadique.

L'action sur le carbonate nous a mené au pyrovanadate  $V_2O_5, 2BaO$  ; celle sur le sulfate au composé  $2V_2O_5, 3BaO$ .

Hedwall et von Sweigbergck (3) signalent l'obtention de l'orthovanadate par voie sèche et Carnot (4) celle du pyrovanadate par voie humide ; c'est exactement le contraire que nous avons constaté (5).

#### BIBLIOGRAPHIE

(1) RAMMELSBERG, *Sitzber. Akad.*, Berlin, 1883, p. 3 ; *Wied. Ann.*, 1883, 20, 938.

(2) CZUDNOWICZ, *Pogg. Ann.*, 1863, 120, 32, — ROSCOE, *Lieb. Ann. Suppl.*, t. 8, p. 95 ; *Phil. Trans.* (2), 1870, 160, 317. — NORBLAD, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1875, 23, 64.

(3) HEDWALL et VON SWEIGBERGCK, *Z. anorg. Chem.*, 1919, 108, 119.

(4) CARNOT, *C. R.*, 1887, 104, 1803, 1850, 1887 ; 1887, 106, 119.

(5) CARRIÈRE et GUITTER, *C. R.*, 1937, 204, 1339.

#### N° 66. — Préparation par voie sèche de niobates alcalins ; par E. CARRIÈRE et H. GUITTER.

(1.2.1940.)

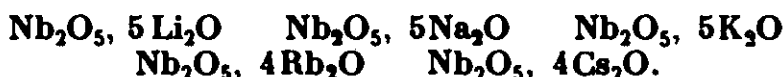
Nous avons cherché à préparer des niobates alcalins par action de l'anhydride niobique sur les carbonates alcalins fondus.

L'évaluation par pesée de la perte de gaz carbonique permet de

déterminer le nombre de molécules d'oxyde basique unies à une molécule d'anhydride niobique.

Par l'emploi de cette méthode ou de méthodes similaires, on indique l'obtention de métaniobates  $\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{M}_2\text{O}$  pour le lithium (1), le sodium (2), le potassium (3), des sels  $4\text{Nb}_2\text{O}_5, 3\text{Rb}_2\text{O}$  et  $3\text{Nb}_2\text{O}_5, 4\text{Rb}_2\text{O}$  pour le rubidium (4) et du sel  $3\text{Nb}_2\text{O}_5, 4\text{Cs}_2\text{O}$  pour le cæsium (4).

Nous avons obtenu des sels beaucoup plus basiques que ceux indiqués par ces divers auteurs, ce sont :

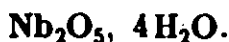


Tous ces sels sont solubles dans l'eau. Les niobates de potassium, de rubidium et de cæsium sont fortement hygroscopique et déliquescents. Ce sont des syldes blanc crème.

Tous ces niobates sont facilement fusibles au chalumeau. Par action des acides, ils libèrent l'anhydride niobique peu soluble et les oxydes alcalins donnent des sels de l'acide.

L'anhydride niobique a dans les acides une solubilité faible mais non négligeable. L'acide sulfurique étendu de son volume d'eau en dissout sensiblement 1 mg par centimètre cube.

Ma matière première a été un acide niobique préparé depuis plusieurs années. Sa teneur en eau correspond sensiblement à la formule :



Si nous comparons ces résultats à ceux d'une précédente note consacrée aux vanadates alcalins obtenus dans les mêmes conditions, nous remarquons que le nombre  $p$  diminue lorsque la masse atomique du métal croît ou lorsque la masse atomique du métalloïde décroît :

Valeurs de  $p$  dans les sels obtenus par action d'un anhydride sur un carbonate alcalin fondu :

|                | Li | Na | K | Rb | Cs |
|----------------|----|----|---|----|----|
| Vanadates..... | 3  | 3  | 2 | 2  | 2  |
| Niobates.....  | 5  | 5  | 5 | 4  | 4  |

Les volumes atomiques des éléments considérés dans une même série varient dans le même sens que les masses atomiques il se produit un phénomène d'empêchement stérique à la fixation d'atomes métalliques volumineux en nombre considérable autour d'un atome métalloïdique donné et réciproquement.

#### BIBLIOGRAPHIE

(1) GOLDSCHMIDT d'après BARTH, HOLMSEN, LUNDE et ZACHARIASSEN, *Skrifter Oslo*, 1926, 1, 8. 9.

(2) HOLMQUIST, *Z. Kryst. Min.*, 1899, 31, 305. — BARTH, *Norsk. Geol. Trdssk.*, 1925, 8, 201. — QUILL, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 208, 257.

(8) JOLY, *Bull. Soc. Chim.* (2), 1876, 25, 506. — QUILL, *Z. anorg. Chem.*, 1932, 208, 257.

(4) BAKER et SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 4637.

**N° 67. — Oxydation des carbures cyclohexéniques;  
par M. Charles PAQUOT.**

(17.5.4941,)

Cet article expose les résultats obtenus dans l'oxydation par l'oxygène en présence de phtalocyanine de nickel de carbures cyclohexéniques. En l'absence de solvant l'oxydation porte principalement sur le carbone situé en  $\alpha$  de la double liaison avec formation de cétone et d'un peu d'alcool  $\alpha$ -éthyléniques. Elle porte d'autre part et pour une proportion moindre sur la double liaison avec formation d'époxy et de glycol. En milieu acétique l'oxydation est fortement diminuée et on constate la formation d'un cycle cyclopenténique.

*Historique.* — L'autoxydation des carbures cyclohexéniques a déjà été étudiée. Hock et Ganicke (1) ont montré que l'autoxydation se faisait par l'intermédiaire d'un peroxyde  $C_6H_{10}O_2$  et donnait du cyclohexénol. R. Dupont (2) dans l'autoxydation du  $\Delta^1$ -méthyl-1-cyclohexène constate la formation de  $\Delta^1$ -méthyl-1-cyclohexénone-6 et de méthyl-1-cyclohexane-diol-1.2. En oxydant le cyclohexène par l'oxygène en présence d'osmium, Willstater et Sonnenfeld (3) ont surtout obtenu du cyclohexénol. De même Cook (4) en utilisant la phtalocyanine de fer comme catalyseur obtient aussi le cyclohexénol. J'ai repris ces expériences :

*Autooxydation du cyclohexène.*

A la température ambiante (15°) le cyclohexène pur, sans solvant, placé dans une atmosphère d'oxygène, s'oxyde lentement. Il y a absorption d'oxygène. Au bout de un mois, par distillation, on sépare du carbure non oxydé une certaine quantité de  $\Delta^1$ -cyclohexénone-3 identifiée par son spectre Raman et par sa semicarbazone (F. 160-161°).

A 40° l'oxydation du cyclohexène est plus importante et au bout de 400 heures on obtient, outre 67 0/0 de carbure non touché, 14 0/0 de  $\Delta^1$ -cyclohexénone-3 et 3 0/0 de  $\Delta^1$ -cyclohexénol-3.

En l'absence de catalyseur l'oxydation du cyclohexène est donc lente. Elle porte sur le carbone situé en  $\alpha$  de la double liaison pour donner la cétone  $\alpha$  éthylénique mélangée d'un peu de l'alcool  $\alpha$ -éthylénique.

*Oxydation catalytique du cyclohexène en présence  
de phtalocyanine de nickel.*

J'ai déjà montré (5) que les phtalocyanines, pigments colorés synthétiques, ont des propriétés catalytiques oxydantes, et que la phtalocyanine de nickel donnait de bons résultats.

(1) HOCK et GANICKE, *Ber.*, t. 71, p. 1430.

(2) R. DUPONT, *Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1936, p. 57.

(3) WILLSTATER et SONNENFELD, *Ber.*, t. 46, p. 2952.

(4) COOK, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1774.

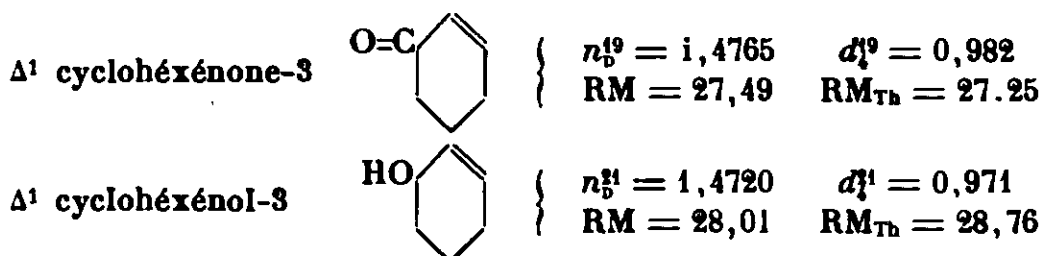
(5) PAQUOT, *C. R.*, 1939, 209, 171.

La technique de l'opération est très simple : un courant d'oxygène barbote dans le carbure à oxyder, soit pur, soit en solution. Il faut remarquer que la quantité de catalyseur à employer est faible, de l'ordre de 0,5 0/0, — et que le catalyseur peut servir plusieurs fois. *Toutes les oxydations suivantes ont été faites avec ce catalyseur.*

Pour une oxydation durant 60 heures à 65°. le résultat est le suivant :

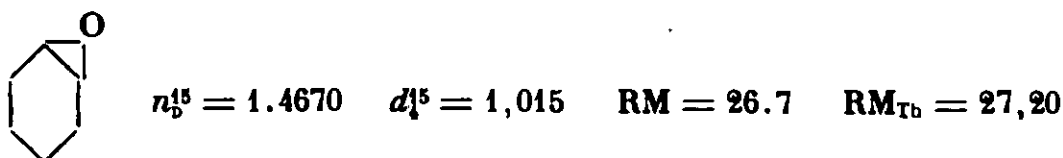
|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| Cyclohexène non attaqué.....              | 50 0/0 |
| $\Delta^1$ cyclohexénone-3.....           | 17     |
| $\Delta^1$ cyclohexénol-3.....            | 6      |
| $\Delta^{1-2}$ cyclohexadiène.....        | 2      |
| Epoxycyclohexane.....                     | 4      |
| Cyclohexane.diol 1-2 cis.....             | 2      |
| Eau.....                                  | 4      |
| Produits de polymérisation et résidu..... | 15     |

En effet, après plusieurs rectifications, la portion principale d'oxydation passe entre 165 et 170° et est constituée par le mélange cyclohexénone-cyclohexénol. Un traitement par le mélange sulfite de Na-bicarbonate de Na (6) permet de séparer les 2 constituants :



La fraction 83-84° a été reconnue être du cyclohexadiène presque pur, mélangé à un peu de cyclohexène, par son spectre Raman et par son composé d'addition avec l'anhydride maléique (7) : F. 146-147° après cristallisation dans l'éther de pétrole.

La fraction passant à 130° est de l'époxycyclohexane :



La fraction passant vers 220-225° cristallise spontanément et fond à 98°,5. C'est le cyclohexane-diol-1.2-cis pur (ou pyrocatechite-cis).

En résumé l'oxydation a porté, compte tenu du carbure non oxydé :

1° Pour 50 0/0 sur le C en  $\alpha$  de la double liaison en donnant principalement la cétone  $\alpha$ -éthylénique (34 0/0). Il y a en outre formation de l'alcool  $\alpha$ -éthylénique (12 0/0) et de son produit de déshydratation, le cyclohexadiène (4 0/0).

(6) DUPONT et ZACHARÉWICZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 534.

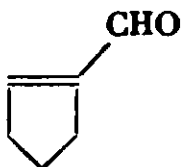
(7) DIELS. *Ann.* 1927, 465, 115.

2° Pour 12 0/0 sur la double liaison en donnant l'époxycyclohexane (fixation d'O) et son produit d'hydratation, le cyclohexane-diol-1.2-cis.

*Oxydation catalytique du cyclohexène en solution acétique.*

Dans le but de voir si l'alcool  $\alpha$ -éthylénique était le terme intermédiaire de l'oxydation du carbure en cétone, j'ai essayé d'oxyder le cyclohexène en solution acide acétique-anhydride acétique afin d'estérifier l'alcool dès sa formation et de le soustraire à une oxydation ultérieure.

Le résultat est le suivant : l'oxydation est beaucoup moins importante que dans les cas précédents. Dans des conditions analogues on retrouve 80 0/0 du cyclohexène non oxydé. Mais ici le produit principal de l'oxydation est, non pas la cyclohexénone, mais l'aldéhyde cyclopentényl formique :



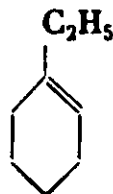
Cet aldéhyde a été identifié par :

a) Son spectre Raman (raies du cycle cyclopenténique nettement différentes de celles du cycle cyclohexénique).

b) Sa semicarbazone : F. = 209°. Urion (8) indique 209°.

c) Son oxydation par  $\text{MnO}_4\text{K}$  qui fournit de l'acide glutarique (F. = 98°).

En milieu acétique le cycle à 6 atomes de C s'est transformé en cycle à 5 atomes de C, vraisemblablement par ouverture de la double liaison par oxydation, puis fermeture du cycle par déshydratation en 1.5 d'un alcool.



*Oxydation catalytique du  $\Delta^1$ -éthyl-1-cyclohexène*

Pour savoir si l'oxydation porterait sur un C situé dans un cycle ou sur un C situé dans une chaîne latérale, j'ai oxydé l'éthylcyclohexène, carbure où la double liaison est entourée, d'un côté par un  $\text{CH}_2$  dans le cycle, de l'autre par  $2\text{CH}_2$ , l'un dans le cycle et l'autre dans la chaîne latérale. D'ailleurs, dans un travail déjà cité (5) j'ai montré que l' $\alpha$ -pinène donnait par oxydation de la verbénone, donc que l'oxydation portait sur un C situé dans le cycle.

(8) URION, C. R., t. 190, p. 1512.

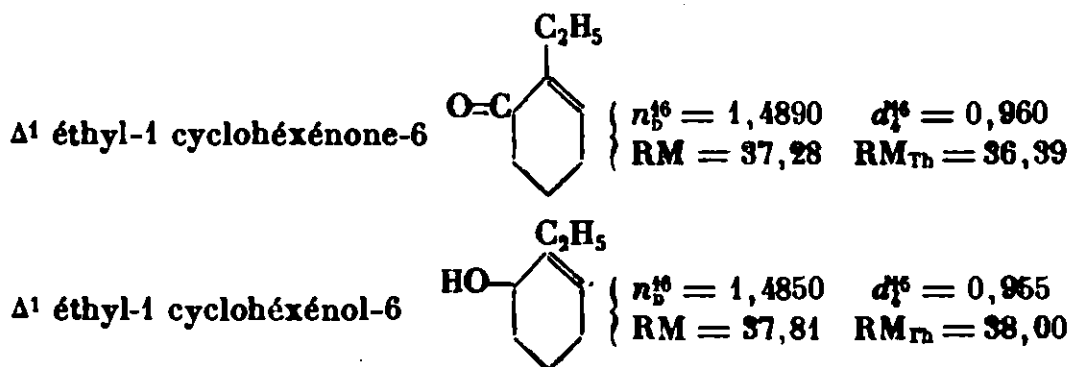
Dans les conditions analogues aux précédentes j'ai obtenu le résultat suivant :

|                                           |        |
|-------------------------------------------|--------|
| Ethyl cyclohexène .....                   | 29 0/0 |
| Ethyl 1-époxy 1.2-cyclohexane .....       | 15     |
| $\Delta^1$ éthyl 1-cyclohexénone-6.....   | 25     |
| $\Delta^1$ éthyl 1-cyclohexénol-6.....    | 8      |
| $\Delta^1$ - $\alpha$ cyclohexadiène..... | 1,5    |
| Acétaldéhyde .....                        | 1,5    |

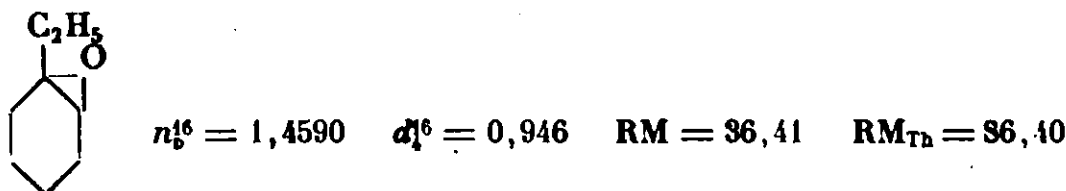
En effet, le courant d'O entraîne de l'acétaldéhyde recueillie dans un barboteur à eau et caractérisée par sa 2.4-dinitrophénylhydrazone (F. = 147), et d'autre part les fractions de tête contiennent en quantité équivalente du cyclohexadiène qui, comme précédemment, a été caractérisé par son dérivé maléique.

La portion principale de l'oxydation (200-206°) a été traitée par le mélange sulfite de Na-bicarbonate de Na afin de séparer cétone et alcool. La semicarbazone de la fraction cétonique, après recristallisation, fond à 175° (9) : c'est donc la  $\Delta^1$ -éthyl-1-cyclohexénone-6. En effet les semicarbazones des autres cétones  $\alpha$ -éthyléniques que l'on pourrait obtenir fondent respectivement à 220 et 240°.

Le spectre Raman confirme ce résultat. Ceci est en accord avec les expériences de R. Dupont (2) sur l'autooxydation du méthylcyclohexène sans catalyseur.



La fraction passant vers 155° est de l'éthyl-1-époxy-1.2-cyclohexane :



Dans les produits de queue je n'ai pas réussi à faire cristalliser le glycol correspondant.

En résumé l'oxydation a porté, compte tenu du carbure non attaqué :

1° Pour 46 0/0 sur le C en  $\alpha$  de la double liaison situé dans le cycle et du côté où celle-ci est disubstituée, en donnant surtout la cétone  $\alpha$ -éthylénique (35 0/0) et un peu de l'alcool (11 0/0).

(9) WALLACH et MENDELSON, *Ann.*, 1908, 360, 49.



2° Pour 21 0/0 sur la double liaison en donnant l'époxyde.

3° Pour 4 0/0 par coupure de la chaîne latérale en donnant l'acétaldéhyde et le  $\Delta^{1-3}$ -cyclohexadiène.

*Oxydation catalytique de l'éthylcyclohexène  
en solution acétique.*

Comme pour le cyclohexène j'ai oxydé l'éthylcyclohexène en solution acide acétique-anhydride acétique. Outre des produits de condensation assez importants, j'ai obtenu :

|                                                                                                                               |        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Ethyl cyclohexène .....                                                                                                       | 25 0/0 |
| $\Delta^1$ éthyl-1 cyclohexénone-6.....                                                                                       | 8      |
| $\Delta^1$ éthyl-1 cyclohexénol-6.....                                                                                        | 1      |
| Epoxyéthylcyclohexane.....                                                                                                    | 4      |
| Cyclohexadiène.....                                                                                                           | 3      |
| Acétaldéhyde.....                                                                                                             | 2      |
| Ethyl $\Delta^1$ cyclopentényl cétone  ..... | 10     |

Ici encore l'oxydation normale a été faible, et d'autre part il y a eu formation du cycle cyclopenténique.

*Conclusions.*

L'oxydation des carbures cyclohexéiques par l'oxygène en présence de phtalocyanine de Ni porte :

1° Principalement sur le C du cycle en  $\alpha$  de la double liaison du côté où celle-ci est disubstituée, avec formation de cétone  $\alpha$ -éthylénique (cyclohexénone,  $\Delta^1$ -éthyl-1-cyclohexénone-6, verbénone). La cétone est accompagnée d'un peu de l'alcool  $\alpha$ -éthylénique correspondant et du diène conjugué provenant de la déshydratation de l'alcool (cyclohexadiène, verbénène).

2° Sur la double liaison pour donner l'époxyde par fixation d'O et son produit d'hydratation (cyclohexane-diol-1.2-cis, hydrate de pinol), Notons que l'eau nécessaire à cette hydratation provient de l'eau libérée par la transformation du  $\text{CH}_2$  en  $\text{C}=\text{O}$ .

3° Dans une proportion très faible sur la chaîne latérale en la coupant (cyclohexadiène et  $\text{CH}_3\text{CHO}$  à partir de l'éthylcyclohexène).

4° En milieu acétique l'oxydation est beaucoup plus faible et donne, outre les mêmes produits, une proportion notable de dérivés cyclopenténiques provenant de la coupure du cycle cyclohexénique et d'une fermeture en 1-5.

Dans un prochain mémoire je montrerai que l'on obtient des résultats comparables dans l'oxydation de divers carbures éthyléniques gras (méthylpentènes) et aromatiques (phénylpropylène, phénylbutènes). Je signale en outre que les phtalocyanines permettent même d'oxyder en cétone un carbure non éthylénique comme le diphénylméthane (qui donne la benzophénone) ou l'éthylbenzène (qui donne l'acétophénone) et un alcool comme l'alcool benzylique (qui donne l'aldéhyde benzoïque).

(Laboratoire de Chimie de  
l'Ecole Normale Supérieure.)

**N° 68. — Nouvelle méthode gazométrique de dosage du potassium ; par M. Marc CHAMBON.**

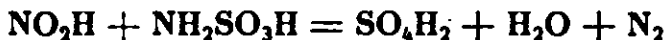
(10.5.1941.)

Le potassium étant facilement insoluble à l'état de cobaltinitrite de potassium et de sodium, le dosage gazométrique précis peut en être réalisé rapidement après hydrolyse alcaline par réaction de l'acide sulfamique sur les groupes nitrites libérés. A deux atomes de potassium correspondent six molécules d'azote gazeux.

La remarquable insolubilité dans l'eau et dans les solvants organiques du cobaltinitrite de potassium, reconnue par W. Fischer en 1848, a servi de base à de très nombreuses méthodes de séparation et de dosage du potassium : dosages pondéraux, volumétrique et gazométriques.

Lorsque la précipitation de l'ion potassium est obtenue par l'emploi d'un gros excès de cobaltinitrite de sodium, le complexe formé répond à la formule  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2\text{Na}$  ainsi que l'ont démontré en 1909 M. Cuninghame et M. Mollwo-Perkin. Ce complexe peut libérer par hydrolyse, notamment en milieu alcalin et à chaud, ses six  $\text{NO}_2^-$  dont la détermination a suscité le plus grand nombre des techniques de dosage et sensibilise le dosage des deux ions  $\text{K}^+$ . En particulier, il a été surtout fait appel à la manganimétrie, soit directe, ou mieux en retour combinée à l'iodométrie selon la méthode d'Addie et Wood (1900) et ses multiples variantes. Au cours de l'élaboration de ces techniques, des précisions importantes ont été peu à peu dégagées. Ainsi la micro-méthode de Leulier, Velluz et Griffon, représente une mise au point très étudiée du dosage manganimétrique. Le dosage gazométrique a été réalisé à l'état de  $\text{NO}$ , après réduction au moyen des sels ferreux, par Jander et Faber.

Il nous est apparu que l'on peut encore sensibiliser le dosage gazométrique de l'ion potassium, en accroissant sa spécificité et en abrégant le nombre des manipulations, si l'on utilise la réaction de l'acide sulfamique sur les nitrites, réaction découverte par Raschig :



Il est aisé de voir que la molécule de cobaltinitrite de potassium  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2\text{Na}$  libérant par hydrolyse  $6\text{NO}_2^-$  dégagera sous l'influence de l'acide sulfamique  $6\text{N}_2$ , soit le double d'azote. Le calcul montre que 1 mg de potassium correspond à  $1,719 \text{ cm}^3$  d'azote ramené à  $0^\circ/760 \text{ mm}$ .

La rapidité de la réaction sulfamique permet d'effectuer celle-ci dans un azotomètre quelconque. Nous utilisons le classique uréomètre à mercure d'Yvon-Ambard gradué en  $1/20$  de  $\text{cm}^3$  ; si le volume d'azote est très faible, il est facile de le transférer dans une microcloche à gaz avec graduation en  $1/50$  de  $\text{cm}^3$  analogue à

celle utilisée par Nicloux pour le microdosage de l'oxyde de carbone dans le sang. Mais il est évident qu'il est également possible de mesurer manométriquement le dégagement gazeux soit dans un appareil tel que celui de Warburg et Kubowitz, soit dans celui de van Slyke ainsi que le proposent Brooks et Pace pour le simple dosage des nitrites.

L'acide sulfamique est un produit commercial qui se prépare avec le plus de facilité selon la technique de Baumgarten (1936). A partir de l'urée et de l'acide sulfurique à 100 0/0 ou enrichi en anhydride sulfurique.

La technique de dosage que nous utilisons est simple, bénéficiant des mises au point antérieures pour l'isolement du cobaltinitrite de potassium et notamment des précisions apportées par Leulier et Griffon.

Les ions métalliques lourds et ammoniacaux ayant été éventuellement éliminés et la liqueur neutralisée, la prise d'essai est versée dans un tube à centrifuger conique et additionnée d'un gros excès de réactif au cobaltinitrite de sodium correspondant environ à trente à cinquante fois la quantité nécessaire à la formation du complexe (un mg de potassium exige près de six mg de cobaltinitrite de sodium). Le réactif précipitant se prépare en dissolvant 0,20 g de cobaltinitrite de sodium dans 1 cm<sup>3</sup> de solution d'acide acétique à 1 0/0. Le cobaltinitrite de sodium est lui-même préparé selon la technique de Billmann détaillée par les précédents auteurs. On laisse reposer verticalement les tubes une demi-heure à une heure.

On centrifuge, décante par siphonnage le liquide surnageant, et remet le précipité en suspension dans la goutte de liquide résiduelle, puis lave les parois du tube avec quelques cm<sup>3</sup>, 4 à 5 cm<sup>3</sup>, du liquide de lavage suivant : acide acétique 1 cm<sup>3</sup>, eau 65 cm<sup>3</sup>, alcool 35 cm<sup>3</sup>, alcool octylique 4 gouttes. On centrifuge à nouveau, décante et recommence une dernière fois le lavage du précipité et du tube comme précédemment. Ce liquide de lavage dissout très bien le cobaltinitrite de sodium, sans toucher à celui de potassium et empêche que des particules de précipité ne surnagent le liquide après centrifugation.

Le dernier liquide de lavage ayant été décanté, on procède à l'hydrolyse du complexe en additionnant au culot de centrifugation de 4 cm<sup>3</sup> de solution de phosphate de soude à 5 0/0 et portant le tube au bain-marie bouillant 5 à 6 minutes en agitant ; bientôt se forme un précipité gris verdâtre de phosphate de cobalt. Le liquide refroidi est versé quantitativement dans l'uréomètre ; on lave le tube avec 2 à 3 cm<sup>3</sup> d'eau, puis acidifie avec 1 à 2 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique dilué à 1/5. On ajoute alors le réactif sulfamique en excès correspondant à 10 fois la quantité de nitrites à doser, c'est-à-dire 60 fois environ celle de potassium. Le réactif sulfamique se prépare extemporanément en dissolvant dans 2 cm<sup>3</sup> d'eau 0,10 g d'acide sulfamique. Pas agitation, le dégagement d'azote est extrêmement rapide et impétueux. Il suffit de mesurer classique-

ment le volume d'azote dégagé et de faire les corrections de température et de pression.

A titre d'exemples voici les valeurs obtenues au cours d'une série de dosages :

| Potassium en mg<br>prise d'essais | Azote en cm <sup>3</sup> à 0°/76 mm |         | Erreur 0/0 |
|-----------------------------------|-------------------------------------|---------|------------|
|                                   | trouvé                              | calculé |            |
| 0,2                               | 0,352                               | 0,344   | + 2,3      |
| 0,4                               | 0,91                                | 0,63    | + 4,7      |
| 0,6                               | 1,06                                | 1,03    | + 2,9      |
| 0,66                              | 1,17                                | 1,14    | + 2,6      |
| 1,33                              | 2,29                                | 2,27    | + 0,8      |
| 1,99                              | 3,42                                | 3,40    | + 0,5      |
| 2                                 | 3,36                                | 3,42    | - 1,7      |
| 6                                 | 10,28                               | 10,26   | + 0,19     |

En somme, directement, sans avoir à s'inquiéter du titre toujours un peu incertain des liqueurs stockées de permanganate ou de thiosulfate, ni à se méfier de l'ingérence d'une quelconque matière réductrice, la méthode gazométrique que nous décrivons, applicable aussi bien en micro- qu'en macro-méthode, donne rapidement des résultats satisfaisants.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. LEULIER, L. VELLUZ et H. GRIFFON, Sur le microdosage du potassium sous forme de cobaltinitrite, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1928, 10, 891.
- (2) H. GRIFFON, Contribution à l'étude du microdosage du potassium. Thèse *Pharm. Sup. Lyon*, 1928. Assoc. Typogr. Lyonnaise. Edit.
- (3) P. BAUMGARTEN, *Ber.*, 1930, 63, 1019.
- (4) P. BAUMGARTEN, *Ber.*, 1936, 69, 1938.
- (5) J. BROOKS et J. PACE, *Biochem. J.*, 1940, 34, 260.

#### N° 69. — Spectres Raman et constitution des peptides.

##### III. Spectres Raman des acides $\alpha$ -aminés;

par Ch. SANNIÉ et V. POREMSKI.

(3.5.1941.)

Les spectres Raman des  $\alpha$ -amino-acides sont caractérisés par deux bandes situées respectivement vers 1615 cm<sup>-1</sup> et 1730 cm<sup>-1</sup> environ.

Lorsqu'on fait varier le pH du milieu, ces bandes subissent des changements qui reflètent les modifications structurales du groupement fonctionnel des corps étudiés.

En milieu alcalin, ces deux bandes sont absentes; les  $\alpha$ -amino-acides existent sous forme d'ions dans lesquels le groupe carboxyle est entièrement symétrique.

En milieu neutre seule la bande 1615 apparaît, et le spectre ressemble à celui des acides  $\alpha$ -alcools en milieu alcalin. Le schéma de résonance quantique entre deux formes permet l'explication du phénomène dans les deux cas. Les données des rayons X confirment l'hypothèse de l'apparition d'un pont d'hydrogène qui, dans ce cas est une autre expression pour la résonance quantique.

En milieu acide, la bande 1730 apparaît tandis que l'autre bande

se déplace vers  $1650\text{ cm}^{-1}$  tout en s'élargissant. On a probablement affaire à deux sortes de molécules : celles de l'acide non-dissocié responsables de la bande  $1780$  et celles de l'acide associé en dimères responsables de la bande  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

Les bétaines se comportent de la même manière. Dans la série : alanine — diméthylamine — bétaine la seule différence réside dans la charge positive plus ou moins grande de l'azote substitué.

De nombreuses recherches ont déjà été consacrées à l'étude physico-chimique des solutions ou des cristaux des  $\alpha$ -amino-acides. Malheureusement ces corps ne sont pas solubles dans les solvants non polaires, mais seulement dans l'eau et, pour certains dérivés substitués à l'azote, dans l'alcool. Toutes les méthodes employées s'accordent pour les représenter comme des ions amphotères, aussi bien à l'état dissous qu'à l'état cristallin.

*Rayons X.* — L'examen des cristaux de glycocolle par la méthode de diffraction de rayons X (1) montre que les molécules sont disposées en couches parallèles. Dans une même couche, les distances entre l'azote et les deux oxygènes de deux couches voisines sont respectivement de  $2,76\text{ Å}$  et  $2,88\text{ Å}$ . Ces distances rendent plausible l'hypothèse d'un pont d'hydrogène double mettant en jeu les

deux hydrogènes du groupe  $-\text{NH}_3^+$ . Le troisième hydrogène de ce groupe assure la liaison avec la couche immédiatement supérieure ou inférieure.

A l'intérieur de chaque molécule, la distance entre l'azote et l'un des oxygènes est de  $2,69\text{ Å}$ , ce qui correspond exactement à la valeur normale caractéristique pour un pont d'hydrogène.

Les deux distances carbone-oxygène sont presque équivalentes ( $1,25$  et  $1,27\text{ Å}$ ) et correspondent aux distances observées dans les molécules de l'acide formique associé (2). La distance carbone-azote ( $1,39\text{ Å}$ ) est plus courte que la distance normale ( $1,47\text{ Å}$ ).

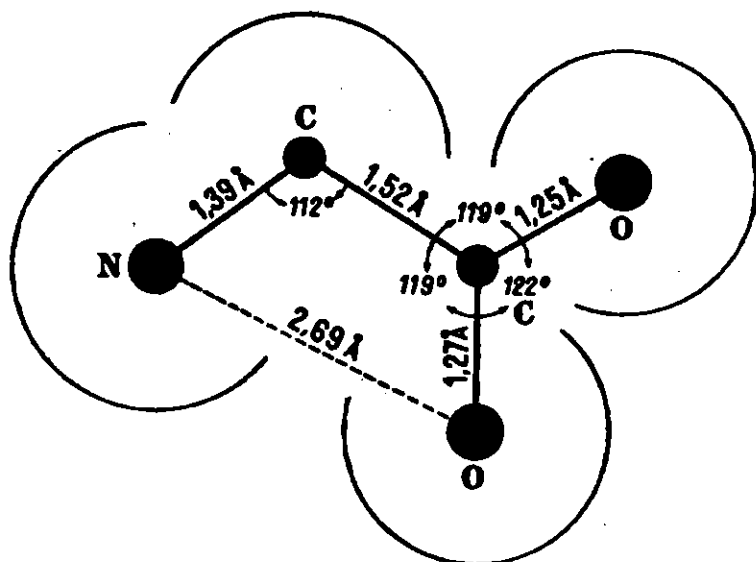


Fig. 1.

Il est évident que lorsqu'on dissout le glycolle dans l'eau la structure de la molécule subit de légères modifications mais il est probable que les caractères principaux, c'est-à-dire l'équivalence quasi-complète des liaisons carbone-oxygène, le raccourcissement significatif de la liaison carbone-azote et la distance N...O favorable à la formation d'un pont d'hydrogène moléculaire, restent les mêmes.

*Moments dipolaires.* — Il est impossible de mesurer les moments dipolaires des électrolytes en solution aqueuses, mais on peut se faire une idée de la structure polaire du corps dissout en étudiant l'accroissement moléculaire de la constante diélectrique  $d_1/dc$ . Pour les ions amphotères, ce coefficient diélectrique est positif et considérable en valeur absolue. C'est le cas des acides  $\alpha$ -aminés. Lindquist et Schmidt (3) ont essayé de déduire de leurs mesures le moment dipolaire du glycolle et trouvent une valeur très élevée de  $20,8 \times 10^{-18}$ .

*Association.* — On admet d'une manière générale que les acides  $\alpha$ -aminés ne sont pas associés en solution aqueuse (4). Lorsqu'on observe une faible tendance à l'association, comme dans le cas du glycolle, il est probable que cette propriété n'est pas due

au groupe  $\text{NH}_2\text{-}\overset{\textstyle |}{\text{C}}\text{-COOH}$ , car l'alanine ne montre aucune tendance à l'association.

*Absorption ultra-violette.* — L'étude de l'absorption ultra-violette n'a pas donné de résultats positifs. On a signalé une différence remarquable d'absorption entre les acides  $\alpha$ -aminés préparés par précipitation dans l'alcool et dans l'eau. Rien de tel n'a été constaté ni dans l'effet Raman, ni dans l'absorption infra-rouge.

Il est à noter également que l'alcalinisation produit un changement dans l'absorption qui croît en atteignant son maximum au bout de deux jours, ce qui est incompatible avec une transformation ionique (5).

*Infra-rouge.* — Les spectres infra-rouge des acides  $\alpha$ -aminés ont été relativement peu étudiés. Ces corps ne sont solubles que dans l'eau qui possède deux bandes intenses vers  $3\mu$  et  $6\mu$ , masquant les deux régions intéressantes : celles où se trouvent les bandes principales du groupe OH et celles où se trouvent les bandes principales de C=O. Il semble toutefois que les acides  $\alpha$ -aminés en solution dans l'eau possèdent une bande large vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ , se confondant sensiblement avec la bande de l'eau (6).

Les recherches effectuées dans d'autres régions spectrales montrent qu'en solution aqueuse la deuxième harmonique de la bande NH du glycolle (7) n'apparaît qu'en milieu alcalin. C'est un argument très sérieux en faveur de la structure amphotère.

On a cherché à obvier à l'inconvénient des solutions aqueuses en étudiant le spectre d'absorption infra-rouge sur de minces couches cristallines (lames sèches) (8). Les résultats sont analogues à ceux des spectres Raman avec des poudres. On constate l'absence des bandes caractéristiques des groupements OH et  $\text{NH}_2$ . Quant aux bandes du carboxyle, elles sont probablement au

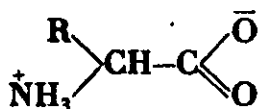
nombre de deux : une bande vers  $1600\text{ cm}^{-1}$  environ, l'autre vers  $1510\text{--}20\text{ cm}^{-1}$  environ.

La valeur anormalement faible de la première bande est une preuve de la forte interaction entre le COOH et le groupe amino. Malheureusement ces résultats sur des corps solides ne peuvent être facilement extrapolés pour les solutions aqueuses.

*Effet Raman.* — Les spectres Raman des acides  $\alpha$ -aminés en solutions aqueuses et sous forme de poudres cristallines ont été obtenus et dépouillés par plusieurs auteurs, et en particulier par Edsall (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17). Les spectres sont assez difficiles à obtenir étant donné la solubilité relativement faible de ces corps (surtout des homologues supérieurs) et l'opalescence des solutions.

Nous sommes parvenus à avoir des solutions relativement limpides en les filtrant à travers une couche de charbon actif et d'alumine pour chromatographie, puis à travers une bougie de porcelaine. Les solutions des acides  $\alpha$ -aminés alcalinisées ou acidifiées ont été particulièrement difficiles à obtenir. La technique est celle que nous avons déjà décrite (18).

Edsall, en se basant sur l'absence des bandes NH, l'absence quasi-complète de la bande C=O et les déplacements caractéristiques des autres bandes, admet que l'on peut représenter la molécule d'un acide aminé sous forme d'un ion double :



En comparant nos résultats avec ceux que nous avons obtenus au cours de nos recherches sur les spectres Raman des acides organiques (18) et des amides (19), nous pensons que le schéma de l'ion amphotère ne correspond pas à la complexité réelle du phénomène.

Si en milieu alcalin et acide il est facile de rattacher les fréquences Raman observées uniquement à l'existence des formes dérivant de l'ion amphotère, il n'en est pas de même pour les solutions neutres.

Nous avons obtenu séparément les spectres Raman des corps étudiés en milieux alcalin, neutre et acide. Les valeurs expérimentales sont rassemblées à la fin de ce mémoire.

Au cours de la discussion, nous avons pris comme base de comparaison l'alanine, d'abord parce que c'est le second terme de la série homologue d'un intérêt plus général que le premier, ensuite parce que l'alanine tout en étant très soluble dans l'eau est facile à obtenir pure en quantités considérables.

#### *Milieu alcalin.*

Le spectre Raman de l'alanine varie d'une manière très caractéristique lorsqu'on la neutralise par de l'ammoniaque ou de la soude. Nous présentons ci-contre la série des enregistrements correspon-

dant au passage du milieu acide au milieu neutre puis au milieu alcalin.

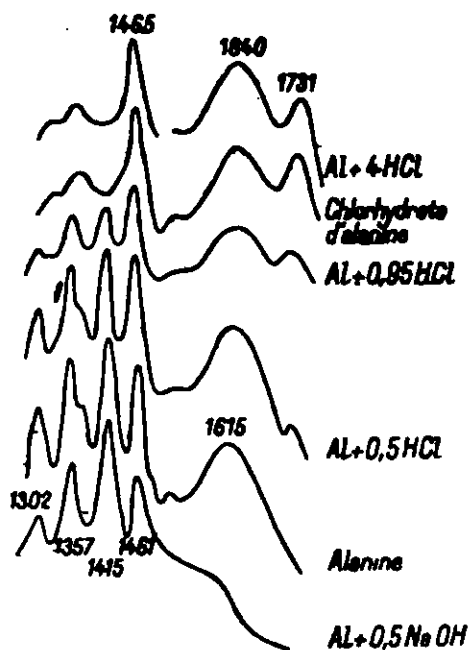


Fig. 2.

S'il y a peu de changements au-dessous de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , par contre il en apparaît de très importants dans la région comprise entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  et  $1750\text{ cm}^{-1}$ . La bande vers  $1310\text{ cm}^{-1}$  et le doublet (pas toujours résolu) vers  $1360\text{ cm}^{-1}$  varient en intensité parallèlement à la bande vers  $1410\text{ cm}^{-1}$ . C'est cette dernière bande qui présente un comportement tout à fait caractéristique (\*).

Elle est très intense en milieu alcalin, s'affaiblit graduellement lorsqu'on ajoute de l'acide jusqu'à la neutralité, puis disparaît brusquement lorsqu'on arrive au stade du chlorhydrate d'alanine. C'est exactement ce que l'on observe lors de la neutralisation des acides gras par un alcali.

Non moins caractéristiques sont les bandes vers  $1615\text{ cm}^{-1}$  et  $1730\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes n'existent pas en milieu fortement alcalin; c'est à peine si l'on aperçoit une bande très faible et large s'étalant vers  $1595\text{ cm}^{-1}$ , exactement comme dans les sels des acides gras.

D'autre part, Edsall indique dans les solutions sodiques de glycocolle et d'alanine les bandes  $3320$  (forte) et  $3380\text{ cm}^{-1}$  (faible). Ce fait est confirmé par Freymann (7) qui constate dans les solutions sodiques de glycocolle et de taurine une bande d'absorption infra-rouge à  $1\mu.04$  (deuxième harmonique de  $3300\text{ cm}^{-1}$ ). Ces bandes sont absentes dans les solutions neutres des acides  $\alpha$ -aminés, et correspondent aux bandes trouvées par Kohlrausch (11) dans le glycollate d'éthyle:  $3328\text{ cm}^{-1}$  et  $3408\text{ cm}^{-1}$ . Elles n'existent pas dans les dérivés substitués à l'azote.

(\*) Il faut distinguer cette bande de la bande  $1418$  de l'acide propionique ou de la bande  $1423$  de la bétaine sensiblement invariables en fonction du  $pH$  du milieu.

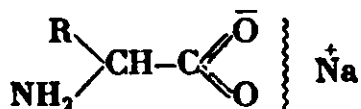


Ainsi :

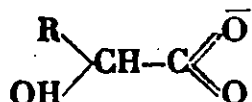
1° En solution alcaline le groupe  $\text{NH}_2$  se trouve sous sa forme normale inaltérée.

2° Le groupe  $\text{COOH}$  est dans un état tout à fait comparable à celui qui caractérise les sels des acides gras.

On peut donc représenter les acides  $\alpha$ -aminés en solution alcaline par le schéma :



Dans ces conditions, le schéma des acides  $\alpha$ -aminés ressemble tout à fait à celui des acides  $\alpha$ -alcools en milieu alcalin :



Les spectres Raman devraient donc être comparables. Or, si l'on observe bien dans les sels sodiques des  $\alpha$ -amino-acides et des acides  $\alpha$ -alcools une bande à  $1410 \text{ cm}^{-1}$ , nette et intense, il existe en même temps chez ces derniers une bande large située vers  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (par ex. pour l'acide lactique).

Dans un mémoire précédent (18) nous avons expliqué l'apparition de cette bande par le pont d'hydrogène qui s'établit uniquement lorsque l'acide  $\alpha$ -alcool est ionisé. Ce pont d'hydrogène peut être représenté par un équilibre quantique entre les deux formes :



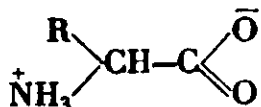
Cet équilibre n'est possible que lorsque le groupe en  $\alpha$  peut acquérir une charge négative ; ce n'est pas le cas lorsque le groupe en  $\alpha$  est un groupe  $\text{NH}_2$ .

Les acides  $\alpha$ -aminés ne peuvent donc avoir à l'état de sel que la forme ionisée entièrement symétrique du groupement carboxyle. Cette forme ionisée est caractérisée par l'absence quasi complète de la bande  $\text{C}=\text{O}$  inaltérée, qui se situe normalement vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Milieu neutre.

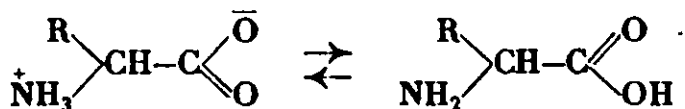
Que se passe-t-il l'orsqu'en saturant l'alcali on repasse en milieu neutre ?

D'après la théorie de Bjerrum, les acides  $\alpha$ -aminés sont entièrement dissociés en solutions suffisamment diluées ; on doit donc les représenter sous forme d'ions doubles :



On voit que si le groupe  $\text{NH}_2$  en  $\alpha$  ne peut pas acquérir une charge négative, il peut perdre une charge positive. Ce phénomène

peut être schématisé, exactement comme dans le cas des acides  $\alpha$ -alcools, par un équilibre quantique :



Dans les spectres Raman, cela doit se traduire comme pour les acides  $\alpha$ -alcools par l'apparition d'une bande vers  $1620\text{ cm}^{-1}$  et un certain affaiblissement de la bande vers  $1410\text{ cm}^{-1}$ . Effectivement, dans l'alanine, on voit apparaître une bande relativement intense à  $1615\text{ cm}^{-1}$ .

*On peut donc comparer l'état dans lequel se trouve l'acide  $\alpha$ -aminé en milieu neutre avec l'état dans lequel se trouve l'ion de l'acide  $\alpha$ -alcool en milieu alcalin.*

Cet état du groupement carboxyle est en quelque sorte intermédiaire entre celui qui est propre aux acides associés et celui qui est propre à l'ion (\*).

On peut résumer schématiquement la transformation des bandes du groupement carboxyle de la manière suivante :

| Acides gras<br>non-associés                               | Acides gras<br>associés                   | Acides $\alpha$ -aminés<br>en sol. neutre<br>Acides $\alpha$ -alcools<br>en milieu neutre | Sels des acides<br>gras et des<br>acides $\alpha$ -aminés |
|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $1720\text{ cm}^{-1}$<br>forte et nette                   | $1680\text{ cm}^{-1}$<br>diffuse et large | $1615\text{ cm}^{-1}$<br>diffuse et large                                                 | $1595\text{ (?)}$<br>à peine perceptible                  |
| $1410\text{ cm}^{-1}$<br>faible et souvent<br>inexistante | $1410\text{ cm}^{-1}$<br>moyenne          | $1410\text{ cm}^{-1}$<br>forte                                                            | $1410\text{ cm}^{-1}$<br>très forte                       |

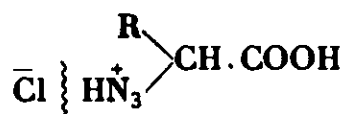
(\*) La différence entre les acides  $\alpha$ -alcools et les acides  $\alpha$ -aminés réside dans le fait que, pour les premiers, l'apparition de charges (toutes deux de signe —) sur les deux groupements polaires éloignés de la molécule ne s'effectue qu'en milieu alcalin. Dans les acides  $\alpha$ -aminés, l'apparition de ces charges, de signes opposés, se produit en milieu neutre. Rappelons que dans les amides ces charges, de signes opposés, se trouvent dans la molécule côte à côte et se neutralisent, soit par association de deux molécules, soit par formation de complexes avec les molécules du solvant (19). Dans le cas des acides  $\alpha$ -aminés l'association est nulle pour des raisons stériques, les molécules ne pouvant se rapprocher de façon à saturer mutuellement leurs charges électriques. En solution aqueuse on a un ion amphotère. Il est fort probable qu'un tel ion ne peut se former que dans les milieux pouvant facilement fournir en nombre égal des ions + et —. C'est sans doute pourquoi l'eau et les solvants de ce type sont les seuls à dissoudre les acides  $\alpha$ -aminés non substitués.

L'acide  $\alpha$ -aminé dissous dans l'eau doit avoir un effet dissociant sur les molécules de ce solvant. Il est même fort possible que l'ion amphotère s'entoure de molécules dissociées d'eau. Cet effet doit être d'autant plus fort que l'azote est plus substitué et sa charge positive par conséquent plus élevée. Effectivement on constate chez les dérivés substitués à l'azote un accroissement notable de solubilité dans l'eau et l'apparition de la solubilité dans l'alcool. Malheureusement l'effet Raman dans le cas présent ne nous renseigne pas sur la nature des complexes que l'acide  $\alpha$ -aminé peut contracter avec les molécules du solvant.

*Milieu acide.*

Lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à une solution neutre d'alanine, il apparaît une bande nette vers  $1730\text{ cm}^{-1}$ , en même temps que la bande à  $1410\text{ cm}^{-1}$  disparaît. Les deux phénomènes sont inversement proportionnels, et au moment précis de la formation du sel la bande à  $1410\text{ cm}^{-1}$  disparaît complètement. Quant à la bande  $1620\text{ cm}^{-1}$ , elle s'élargit progressivement et son maximum se déplace vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

L'action de l'acide chlorhydrique se traduit d'autre part par la formation d'un sel auquel on ne peut attribuer que la structure suivante :



La fonction  $-\text{NH}_3^+$  est bloquée et ne peut plus assurer le pont d'hydrogène intramoléculaire. Quant au groupement  $\text{COOH}$ , il devient équivalent à celui d'un acide normal, substitué en  $\alpha$  par un groupement neutre, les charges  $+$  et  $-$  de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{Cl}$  se neutralisant mutuellement.

Cet acide  $\alpha$ -substitué peut se présenter soit sous forme d'ion  $\text{R}'-\text{COO}^-\text{H}^+$ , soit sous forme de molécules non dissociées  $\text{R}'-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , soit enfin sous forme de molécules associées.

Etant donné l'absence complète de la fréquence  $1410\text{ cm}^{-1}$ , il semble que la forme ionisée du carboxyle soit absente dans les solutions acides. Par contre les deux autres formes doivent exister en équilibre, les molécules isolées non dissociées étant caractérisées par la fréquence  $1730\text{ cm}^{-1}$  et les dimères par la fréquence  $1650\text{ cm}^{-1}$ .

On peut se demander pourquoi cette association n'apparaît que dans les solutions acides ?

Il est évident qu'en solution alcaline la fonction acide est entièrement dissociée, et que les ions ne sont pas capables de s'associer.

En solution neutre, le pont d'hydrogène intramoléculaire bloquant l'un des oxygènes du groupe  $\text{COOH}$  empêche également l'association.

Il n'est pas de même en solution acide ; ici le groupe  $-\text{NH}_3^+$  bloqué par l'ion  $\text{Cl}^-$  ne peut assurer le pont d'hydrogène intramoléculaire. D'autre part, le  $p_H$  du milieu étant élevé, l'ionisation acide du  $\text{COOH}$  diminue, et l'on peut avoir les molécules acides non ionisées soit isolées, soit associées en dimères.

Si l'on dilue comme nous l'avons fait de l'acide acétique avec de l'eau, la bande à  $1650\text{ cm}^{-1}$  (forme dimère) disparaît tandis que la bande à  $1710\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des molécules isolées apparaît.

L'addition d'acide chlorhydrique recule la limite d'apparition de la fréquence  $1710\text{ cm}^{-1}$ . On peut admettre que l'élévation du  $p_H$ ,

faisant rétrograder la dissociation de l'acide organique, favorise l'association. Cette association doit apparaître, pour le chlorhydrate d'alanine, même à des concentrations relativement faibles dans l'eau.

*Spectres Raman des bétaines.* — Lorsqu'on compare les spectres des acides  $\alpha$ -aminés avec celui de la bétaine, on constate que ces deux séries de corps, au point de vue effet Raman, rentrent dans la même catégorie. Les caractères essentiels des spectres et leurs variations en fonction du  $p_H$  du milieu sont sensiblement les mêmes dans les deux cas,

C'est ainsi que le spectre du glycolle aboutit logiquement au spectre de la bétaine, en passant par celui du diméthylglycolle. La bétaine en solution aqueuse est caractérisée par une bande large située à  $1638\text{ cm}^{-1}$ , qui se dédouble en milieu acide en deux bandes à  $1640\text{ cm}^{-1}$  et  $1739\text{ cm}^{-1}$ , exactement comme dans le cas de tous les autres acides  $\alpha$ -aminés. Il n'est donc pas légitime au point de vue effet Raman de considérer la bétaine comme un sel interne en l'opposant aux acides  $\alpha$ -aminés ; ou alors il faut admettre que les acides  $\alpha$ -aminés sont également des sels internes.

Cette dernière hypothèse n'est pas sans fondement. En effet, l'existence d'une forte interaction entre l'azote et l'un des oxygènes du groupement carboxyle équivaut à la formation d'un sel interne labile. Nous avons déjà vu que les substitutions à l'azote exaltent cette interaction, il n'est donc pas étonnant que dans le cas du dérivé trisubstitué, de la bétaine, cette interaction soit exaltée à un point tel que l'hypothèse du sel interne devient plausible et se confirme par des faits chimiques.

### *Conclusions.*

Il résulte de l'examen des spectres Raman des acides  $\alpha$ -aminés que :

1° *En milieu alcalin*, ces corps se comportent exactement comme les acides aliphatiques normaux donnant des sels ionisés ;

2° *En milieu neutre*, on se trouve en présence des ions. Ceux-ci donnent lieu à un phénomène de résonance engageant le groupement carboxyle et le groupe aminé en  $\alpha$ . Il en résulte une structure qui rapproche ces corps d'une part des acides  $\alpha$ -alcools (tels qu'ils apparaissent en milieu alcalin) et d'autre part des bétaines.

Ces dernières présentent tous les caractères des acides  $\alpha$ -aminés, et ne s'en différencient que par une exaltation de l'interaction entre l'azote trisubstitué et le groupement carboxyle ;

3° *En milieu acide*, les aminoacides et les bétaines se rapprochent de nouveau des acides aliphatiques normaux. Ils se comportent comme des acides partiellement dissociés, partiellement associés en dimères :

4° Lorsqu'on passe d'un milieu dans l'autre le spectre ne change que très peu, sauf pour la partie supérieure à  $1300\text{ cm}^{-1}$  où les changements sont profonds et sont liés aux modifications de la structure du groupe aminé et du groupe carboxyle.

1. *Glycocolle*. — Solution aqueuse saturée. Plaque Agfa. Pose 6 h. 45 m.. Fente 6/100. (N° du cliché : K 1).

496 (11), 574 (01), 602 (0?), 892 (3), 1926 (11), 1116 (1/21), 1327 (3), 1400 (3), 1440 (1), 1612 (11), 2958 (4), 3303 (1).

2. *Chlorhydrate de glycocolle*. — Solution aqueuse saturée. Plaque Agfa. Pose 7 h.. Fente 6/100. (N° du cliché : K 4).

406 (11), 563 (01), 700 (0?), 888 (21), 1026 (11), 1103 (0?), 1321 (2), 1406 (2), 1430 (1), 1593 (01), 2961 (4), 3000 (2).

3. *Sarcosine*. — Solution aqueuse à 40 0/0. Pose 6 h.. Fente 5/100. (N° M 3).

369 (4), 487 (21), 601 (21), 680 (11?), 867 (11), 927 (6), 964 (3), 996 (1), 1054 (1), 1105 (51), 1151-1168 (2d), 1202 (2), 1309 (5), 1406 (81), 1467 (8), 1610  $\pm$  15 (31), 2837 (1), 2922 (1), 2974 (10), 3038 (4).

4. *Sarcosine* + *HCl*. — Solution à 40 0/0 dans l'acide chlorhydrique à 40 0/0. Pose 2 h.. Fente 3/100. (N° M 8).

369 (4), 486 (11), 516 (0), 585 (01), 843 (1), 909 (5), 965 (3), 1059 (5), 1116 (?), 1153-1174 (1d), 1201 (1), 1425 (2), 1460 (5), 1602 (01), 1737 (31), 2932 (?), 2977 (3), 3034 (?).

5. *Bétaine*. — Solution aqueuse à 48 0/0. Pose 7 h. 45 m. Fente 3/100. (N° B 1).

330 (31), 368 (41), 429 (2), 449 (2), 543 (41), 609 (11d), 784 (10), 902 (5), 940 (5), 961 (6), 984 (5), 1013-1033 (2d), 1137 (2), 1218 (3), 1246 (0), 1284 (0), 1341 (51), 1403 (5), 1423 (4), 1459 (10), 1478 (4), 1638  $\pm$  10 (11), 2840 (31), 2947 (5), 2076 (8), 3040 (7).

6. *Chlorhydrate de bétaine*. — Solution aqueuse à 39 0/0. Pose 6 h.. Fente 4/100. (N° B 2).

330 (1), 369 (1), 425 (1), 444 (0), 543 (21), 589 (0?), 685 (11), 782 (10), 894 (4), 931 (4), 959 (5), 991 (11), 1135 (1), 1219 (2), 1330 (1), 1423 (1), 1454 (9), 1480 (1), 1640 (01), 1739 (21), 2830 (21), 2889 (0?), 2945 (31), 2982 (8), 3043 (6).

7. *Bétaine*. — Solution dans l'alcool méthylique (Merck, distillé) à 28 0/0. Pose 6 h. 30 m.. Fente 3,5/100. (N° B 3).

328 (0), 367 (11), 426 (0), 542 (11), 784 (8), 895 (31), 937 (3), 957 (3), 981 (3), 1159 (1?), 1217 (1), 1337 (41), 1412 (4), 1423 (2), 1640 (21), 2782 (1?), 2967 (3), 3032 (5).

8. *Alanine*. — Solution aqueuse à 17 0/0. Pose 7 h. 30 m.. Fente 6/100. (N° ES).

405 (11), 530 (31), 850 (6), 924 (3), 1005 (31), 1120 (4), 1142 (1), 1308 (5), 1359 (7), 1377 (3), 1419 (10), 1465 (8), 1615  $\pm$  10 (31), 2740 (0), 2786 (0), 2899 (3), 2954 (6), 2905 (31).

9. *Chlorhydrate d'alanine*. — Solution aqueuse à 18 0/0. Pose 7 h. 30 m.. Fente 6/100. (N° ES 1).

395 (01), 527 (3), 602 (01), 747 (2), 824 (8), 923 (4), 1006 (4), 1124 (4), 1154 (1), 1220 (01), 1270 (01), 1331 (1), 1370 (2), 1465 (6), 1630 (41), 1731 (51), 2771 (01), 2909 (1), 2059 (7), 3006 (21).

10. *Alanine* + 0,5 mol. *NaOH*. — Solution aqueuse à 20 0/0 environ + 0,5 mol. *NaOH*. Pose 6 h.. Fente 2,5/100. (N° L 16).

534 (31), 581 (11), 704 (1), 850 (4), 935 (1), 1005 (11), 1110 (11), 1302 (2), 1357 (3), 1415 (4), 1461 (4), 1595 (01).

10a. *Alanine* + 1,2 mol. *NaOH*. — Solution aqueuse à 20 0/0 environ + 1,2 mol. *NaOH*. Pose 8 h.. Fente 2,5/100. (N° L 15).

840 (3), 1023 (1), 1350 (1), 1410 (3), 1455 (2).

11. *Alanine* + 6 mol. *NH<sub>3</sub>*. — Solution aqueuse à 15 0/0 + 6 mol. *NH<sub>3</sub>*. Pose 6 h.. Fente 3/100 (N° L 17).

520 (21), 582 (21), 842 (3), 929 (21), 1015 (21), 1288 (01), 1352 (21), 1412 (5), 1462 (4), 1550-1640 (1), 3320 (3).

12. *Diméthylalanine*. — Solution aqueuse à 22 0/0. Pose 7 h.. Fente 4/100. (N° M 7).

370 (1), 429 (1), 484 (11), 519 (21), 713 (0), 760 (0), 818 (41), 878 (2), 931 (6), 1001 (3), 1028 (2), 1082 (21), 1162 (1), 1201 (1), 1236 (1), 1287 (3), 1350 (2), 1376 (2), 1410 (6), 1460 (61), 1618 (31), 2944 (0), 2981 (3), 3041 (1).

13. *Diméthylalanine + HCl*. — Solution aqueuse à 35 0/0 environ + 1,2 mol. HCl. (N° M 11).

375 (1), 427 (1), 499 (11), 572 (11), 702-729 (11d), 802 (31), 855 (1), 927 (4), 990 (2), 1023 (2), 1065 (0), 1103 (0), 1192 (0), 1240 (0), 1296 (7), 1349 (7), 1453 (51), 1626 ± 10 (21), 1725 (21).

14. *Diméthylalanine*. — Solution alcoolique à 39 0/0. Pose 7 h.. Fente 4/100. (N° M 5).

370 (21), 424 (01), 482 (11), 518 (11), 699 (01), 765 (21), 816 (31), 874 (21), 931 (5), 1163 (1), 1200 (1), 1238 (1), 1285 (2), 1379 (21), 1408 (3), 1635 (31), 3032 (3).

15. *Acide α-amino-butyrique normal*. — Solution aqueuse à 8 0/0. Pose 12 h.. Fente 6/100. (N° K 8).

966 (1/2), 1036 (11), 1109 (11), 1354 (2), 1411 (2), 1445 (21), 1617 (31, eau ?), 2874 (1/2), 2935 (1/21).

16. *Chlorhydrate d'acide α-amino-butyrique normal*. — Solution aqueuse à 57 0/0. Plaque Agfa. Pose 10 h.. Fente 6/100. (N° K 9).

410 (0?), 529 (0), 739 (0), 775 (0), 823 (1/2), 852 (1/2), 897 (0), 968 (1), 1036 (1), 1111 (1/2), 1446 (21), 1723 (11), 2886 (2), 2940 (51).

17. *Acide α-amino-isobutyrique*. — Solution aqueuse à 12 0/0. Plaque Astra III. Pose 15 h.. Fente 6/100. (N° K 10).

598 (1), 795 (2), 886 (1/2), 945 (1), 1190 (01), 1260 (01), 1372 (1), 1410 (1), 1448 (1/2), 1465 (1/2), 1604 (1/21), 2876 (1), 2940 (11), 2985 (11).

18. *Chlorhydrate d'acide α-amino-isobutyrique*. — Solution aqueuse à 49 0/0. Plaque Agfa. Pose 15 h.. Fente 6/100. (N° K 11).

358 (1/21), 390-407 (1/21d), 535 (1), 594 (1), 726 (1/21), 764 (3), 814 (1), 876 (1), 947 (3), 1054-1064 (11d), 1128 (1), 1195 (1), 1280 (1/2), 1333-1344 (1/21d), 1448 (6), 1467 (5), 1622 (21), 1724 (3), 2756 (1), 2895 (3), 2952 (7), 2989 (7).

19. *Acide α-amino-valérique normal + HCl*. — Solution à 25 0/0 dans l'acide chlorhydrique à 20 0/0. Plaque Agfa. Pose 12 h.. Fente 6/100. (N° K 13).

589 (01), 813 (1), 953 (1), 1052 (11), 1120 (1), 1317 (1/21), 1449 (3), 1628 (01), 1722 (1/21), 2880 (3), 2937 (4), 2964 (2).

20. *Chlorhydrate d'acide α-amino-valérique normal*. — Solution aqueuse à 25 0/0. Plaque Agfa. Pose 7 h.. Fente 6/100. (N° K 12).

595 (01), 700 (01), 920 (01), 1025 (01), 1106 (01), 1179 (01), 1232 (01), 1306 (0?), 1445 (11), 1723 (01), 2888 (3), 2948 (41).

21. *Chlorhydrate d'acide α-amino-méthyléthylacétique*. — Solution aqueuse à 47 0/0. Plaque Agfa. Pose 15 h.. Fente 6/100. (N° K 14).

382 (11), 474 (01), 531 (1/21), 582 (2), 745 (31), 880 (2), 925 (2), 989 (1), 1013 (1), 1047 (1/2), 1076 (1), 1180 (1), 1227 (01), 1262 (01), 1328 (0?), 1395 (1/21), 1458 (41), 1616 (11), 1720 (21), 2779 (1), 2897 (3), 2948 (6), 2985 (4).

22. *Acide α-amino-caproïque normal*. — Solution aqueuse saturée. Plaque Agfa. Pose 15 h. 30 m.. Fente 3/100. (N° K 15).

1070 (1/21), 1125 (01), 1451 (21), 1623 (01), 1730 (1/21), 2871 (5), 2937 (51).

*l* = large, *tl* = très large, *d* = double.

**Remarques :** 1° Dans le cas des solutions alcooliques, on ne peut naturellement pas indiquer la position des bandes qui se trouvent là où le solvant en possède qui lui sont propres :

2° Les valeurs des fréquences sont un peu moins certaines pour les corps figurant sous les numéros : 1, 2, 16 et 17 ;

3° Sauf indications contraires, tous les spectres ont été obtenus sur plaques Fulgur-Raman.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. ALBRECHT et B. COREY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1087.
- (2) L. PAULING et BHOCKWAY, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, 1934, 20, 336.
- (3) F. E. LINDQUIST et C. L. A. SCHMIDT, *C. R. trav. lab. Carlsberg*, 1938, 22, 307.
- (4) M. FRANKEL, *Biochem. Z.*, 1930, 217, 378.
- (5) E. ABDERHALDEN et HAAS, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1927, 164, 1.
- (6) E. HEINTZ, *C. R.*, 1935, 201, 1478.
- (7) M. FREYMANN et P. RUMPF, *C. R.*, 1935, 201, 606.
- (8) N. WRIGHT, *J. Biol. Chem.*, 1939, 127, 137.
- (9) WRIGHT et LEE, *Nature*, 1935, 136, 300.
- (10) EDSALL, *J. Chem. Physics.*, 1936, 4, 1.
- (11) KAHOVEC et KOHLRAUSCH, *Monats. Chem.*, 1936, 68, 359.
- (12) ANANTHAKRISHNAN, *Proc. Indian. Acad.*, 1937, 5, 76, 87, 200.
- (13) EDSALL, *J. Chem. Physics.*, 1937, 5, 225.
- (14) WRIGHT et LEE, *Nature*, 1937, 139, 551.
- (15) EDSALL, *J. Chem. Physics.*, 1937, 5, 508.
- (16) KOHLRAUSCH et SEKA, *Z. Phys. Chem.*, 1937, 338, 72.
- (17) BURKARD et KAHOVEC, *Monats. Chem.*, 1938, 71, 338.
- (18) Ch. SANNIÉ et V. POREMSKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1937 (5), 4, 880.
- (19) Ch. SANNIÉ et V. POREMSKI, *Bull. Soc. Chim.*, 1939 (5), 6, .

#### N° 70. — Spectres d'absorption infrarouge d'hydroxydes métalliques; par MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE.

(28.3.41.)

Nous avons étudié, sous forme de poudre, les spectres d'absorption infrarouge, entre 6 et 14  $\mu$  environ, de 30 hydroxydes métalliques. Ce travail a permis, pour la première fois, de mettre en évidence des bandes caractéristiques des vibrations de déformation (planes ou gauches) du groupement OH; d'autre part nous avons proposé une tentative d'explication des fréquences mesurées. En outre, pour les minéraux, nous avons observé et expliqué que certains maxima d'absorption sont intenses pour les substances pulvérisées alors qu'ils n'apparaissent pas pour les mêmes produits à l'état de lamelle.

Nous avons mesuré, entre les longueurs d'onde de 6 et 14  $\mu$  environ (1660 à 700  $\text{cm}^{-1}$  environ), les spectres d'absorption infrarouge de 30 hydroxydes métalliques. Nous voulions montrer que l'étude

*de tels produits que l'on ne peut examiner, ni à l'état fondu, ni en solution, s'effectue, sans aucune difficulté, sous forme solide.* Nous avons choisi les hydroxydes parce que la formule, relativement simple, de ces substances laissait espérer que les spectres obtenus pourraient être facilement interprétés. De plus, R. Freymann ayant effectué de nombreux travaux dans le proche infrarouge (0,8 à 1,2  $\mu$ ), sur divers composés, organiques ou minéraux, renfermant le groupement OH (1), il était intéressant de poursuivre ces recherches dans une région, où l'on pouvait espérer mettre en évidence au moins l'une des vibrations fondamentales de ce groupement (vibrations de déformation:  $\delta$  (OH), plane,  $\gamma$  (OH), gauche).

Nous avons utilisé un spectromètre enregistreur (avec deux prismes de sel gemme à 30°) qui a été souvent décrit par l'un de nous (2), et qui permet d'explorer la zone utile 6-15  $\mu$ , en une vingtaine de minutes. On obtient de cette manière, sur un papier photographique sensible, un enregistrement dans lequel les intensités des radiations dans le spectre infrarouge sont indiquées en fonction des longueurs d'onde. Suivant la technique habituelle (3), les substances à étudier étaient finement broyées dans un mortier d'agate, puis passées à travers un tamis de soie très fin. Avec un peu d'habitude, on arrive à déposer, sur une lame de sel gemme bien polie (transparente dans tout notre intervalle spectral) une couche très mince (de quelques microns d'épaisseur) et aussi homogène que possible. Certaines substances donnent facilement le résultat cherché. Avec d'autres, des tâtonnements apparaissent inévitables. Il est bien certain que la nature même de la poudre occasionne ces différences. Une seconde lame de sel gemme vient recouvrir cette couche et maintient en place les grains de la substance. La cuve d'absorption, ainsi constituée, se met directement devant la fente d'entrée du spectromètre. (Sur l'application de cette méthode à d'autres substances, voir 3). Comme on le voit, des quantités très faibles d'hydroxydes suffisent pour obtenir un spectre complet.

On constate que, malgré des différences d'homogénéité de la couche, on peut obtenir, dans la plupart des cas, des bandes d'absorption nettement marquées. Il y a certainement une partie importante des radiations, qui se trouve dissipée par diffusion à travers la substance, mais les longueurs d'onde apparaissent suffisamment grandes, dans notre domaine, pour que ce phénomène ne cause pas de difficultés particulières.

Jusqu'à présent, à notre connaissance, sauf pour l'acide orthoborique examiné par Sen (4), il n'existe pas de recherches dans notre région, sur les hydroxydes préparés par voie chimique. Pour les minéraux, Coblenz (5) en a examiné un certain nombre sous forme de minces lamelles, mais l'étude de ces mêmes substances broyées, ne nous semble avoir été encore tentée: on verra plus loin qu'elle n'apparaît pas sans intérêt.

Nous allons indiquer des résultats généraux qui ressortent de nos mesures, et nous essaierons ensuite d'en donner quelques explications. Malgré la simplicité des formules de ces produits, nos déterminations ont montré que les spectres infrarouges des



hydroxydes se présentent comme beaucoup plus complexes que nous ne l'attendions. Les régularités dans les spectres et les interprétations ne sont pas toujours faciles à indiquer, et nous ne nous dissimulons pas que, par suite, notre travail ne peut, à beaucoup près, être considéré comme définitif.

### Résultats.

La fig. 1 donne les positions des maxima d'absorption et leurs intensités (proportionnelles à la hauteur des traits). La fig. 2 fournit des exemples des courbes enregistrées.

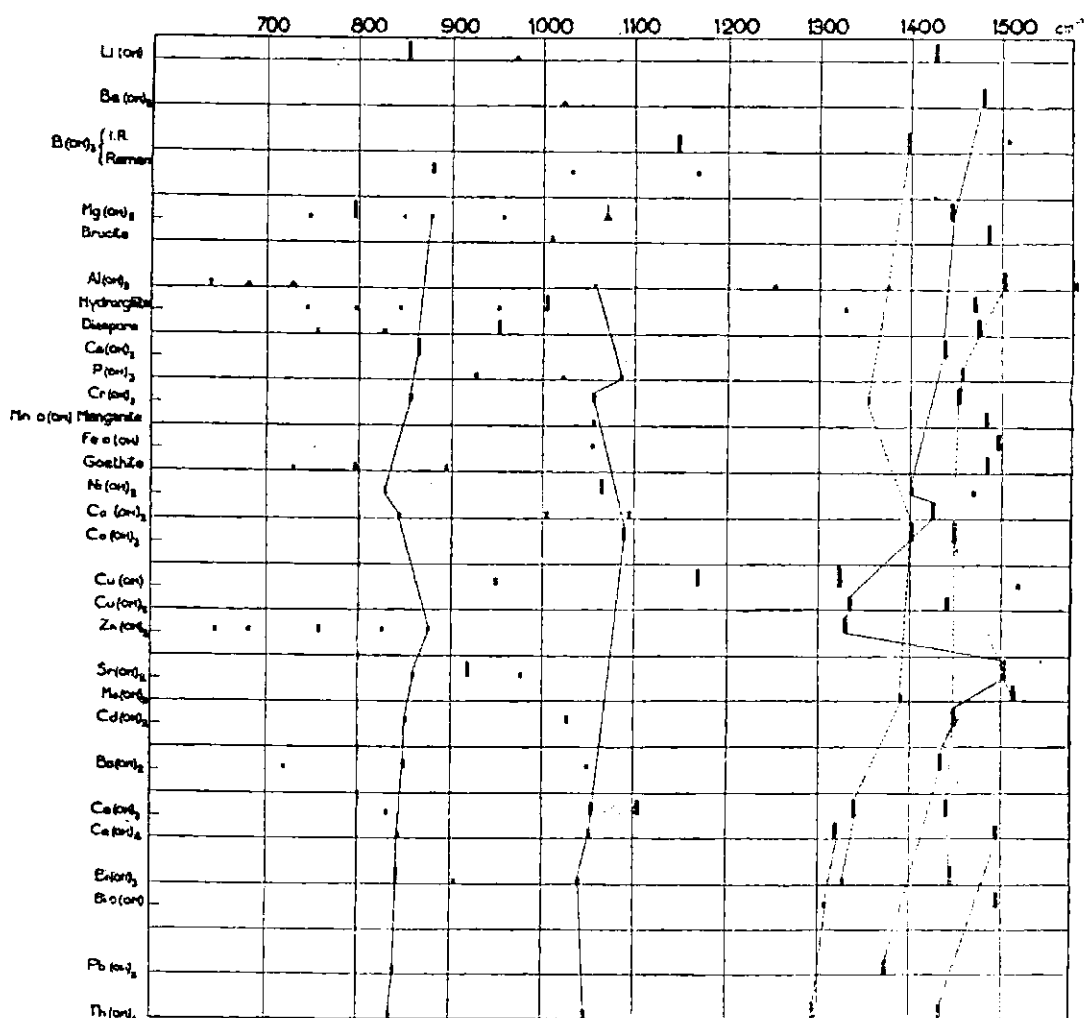


Fig. 1.

Tableau des maxima d'absorption  
(les hauteurs des traits sont proportionnelles à l'intensité des bandes).

I. — Région de 1300 à 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Si l'on fait abstraction de bandes faibles, qui apparaissent parfois dans le spectre de certains composés, il semble que l'on puisse mentionner les régularités suivantes :

1°) Les hydroxydes de la forme  $\text{X.OH}$  possèdent une fréquence :

Li 1428 ; Cu 1322  $\text{cm}^{-1}$

A ces hydroxydes se rattachent les composés de la forme  $XO(OH)$ .

$MnO(OH)$  1481  $FeO(OH)$  1492  $FeO(OH)$  1481  $BiO(OH)$   $\left\{ \begin{array}{l} 1446 \\ 1310 \end{array} \right. cm^{-1}$   
(Manganite) (Göthite)

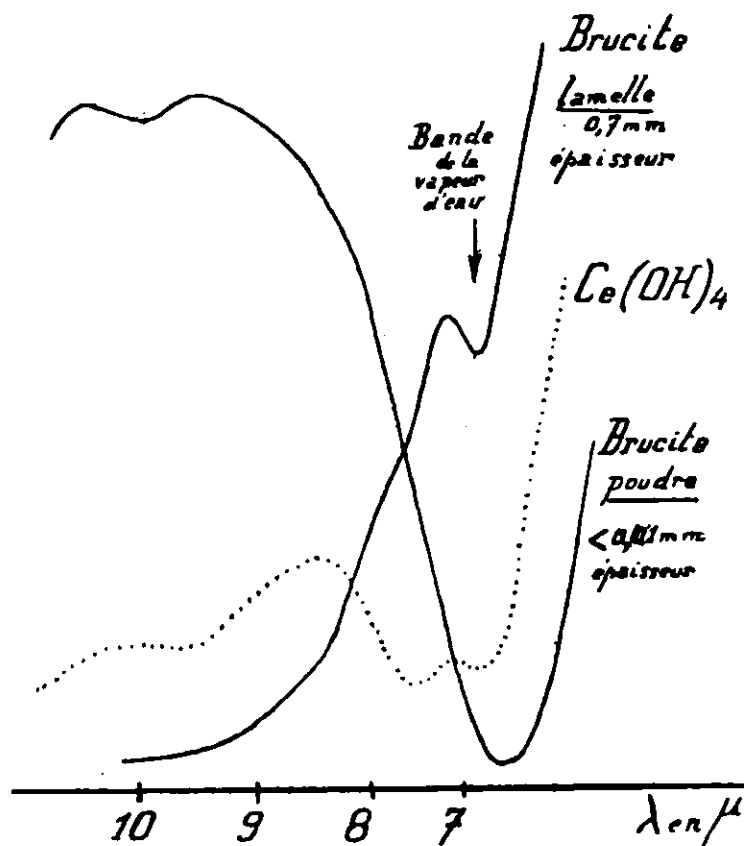


Fig. 2.

Courbes enregistrées :  
en abscisses les longueurs d'onde, en ordonnées les déviations du galvanomètre.

La bande de la vapeur d'eau, qui apparaît dans le spectre continu (et notamment pour la brucite 0,7 mm.) ne doit pas être confondue avec la bande  $\delta(OH)$  caractéristique de l'oxydrile, qui est beaucoup plus intense.

Nous ne comprenons pas pourquoi ce dernier composé donne lieu à deux bandes au lieu d'une seule.

2° Les hydroxydes de la forme  $X(OH)_2$  possèdent une fréquence :

Be 1481 Mg 1467 Mg 1487 Ca 1434 Ni 1399 Co 1424 Cu 1345  
(Brucite)

Zn 1349 Sr 1507 Cd 1434 Pb 1373  $cm^{-1}$

Le diaspoire  $AlO(OH)_2$  s'apparente assez bien aux résultats précédents avec une bande forte vers  $1474 cm^{-1}$ . Signalons, sans plus tarder, certains résultats inattendus :

a) L'hydroxyde  $Cu(OH)_2$  possède seul une deuxième fréquence vers  $1445 cm^{-1}$ .

b) Le déplacement de la bande que nous avons signalée se fait, avec le poids atomique croissant du métal, régulièrement vers de

faibles fréquences de Be à Za, pour revenir ensuite en arrière avec Sr, et reprendre un cours normal à partir de ce point.

3°) Les hydroxydes de la forme :  $X(OH)_3$  possèdent généralement deux fréquences :

|        |         |      |         |         |         |         |                  |
|--------|---------|------|---------|---------|---------|---------|------------------|
| B 1394 | Al 1375 | P ?  | Cr 1356 | Co 1404 | Ce 1356 | Bi 1322 | cm <sup>-1</sup> |
| ?      | 1503    | 1463 | 1457    | 1446    | 1457    | 1446    |                  |

L'hydrargillite  $Al(OH)_3$  possède également deux bandes, l'une forte vers 1470 et l'autre faible vers 1329 cm<sup>-1</sup>.

Dans l'ensemble, les nombres observés diminuent avec l'augmentation du poids atomique du métal. On remarquera les différences très nettes entre les résultats du cobalt trivalent et du cobalt divalent. Le bore et le phosphore ne possèdent qu'une fréquence au lieu de deux, dans notre région. La deuxième bande de  $B(OH)_3$  a été réellement observée par Sen à 1818 cm<sup>-1</sup> (5,5  $\mu$ ), ce qui fait penser que la bande correspondante de  $P(OH)_3$  pourrait être également fortement déplacée vers de plus hautes fréquences. Nous verrions volontiers, dans ce résultat, une manifestation du fait que  $B(OH)_3$  et  $P(OH)_3$  représentent plutôt des acides, alors que les autres substances sont plutôt basiques, les vibrations  $\delta(OH)$ , dont nous parlerons plus loin, ne devant pas être régies, dans les deux cas par les mêmes constantes de force.

4°) Les hydroxydes de la forme  $X(OH)_4$  possèdent deux fréquences :

|         |         |                  |
|---------|---------|------------------|
| Ce 1322 | Th 1294 | cm <sup>-1</sup> |
| 1492    | 1438    |                  |

La position des deux maxima est nettement différente, suivant que le Cérium est tri ou tétravalent,

II. — *Autres régions* : Les régularités semblent un peu moins nettes, mais avec quelques réserves, elles sont tout de même dignes d'être mentionnées.

Entre 1145 (B) et 1046 cm<sup>-1</sup> (Th) se trouve généralement, pour les hydroxydes  $X(OH)_3$  et  $X(OH)_4$ , une bande bien marquée. Les mêmes substances possèdent, dans la région de 850 cm<sup>-1</sup>, un maximum moins bien marqué. Quant aux hydroxydes  $X(OH)_2$ , ils présentent aussi, dans la même région de 850 cm<sup>-1</sup>, une bande d'absorption, souvent plus nette qu'avec les hydroxydes tri ou tétravalents.

Nous n'avions pas pour but, en commençant cette étude, de la poursuivre dans la direction des minéraux. Par suite, nous contenterons-nous de faire remarquer que, comme l'on pouvait s'y attendre, ceux-ci donnent souvent un spectre peu différent de celui du produit chimique synthétique correspondant. Mais toutefois il nous est apparu un fait très important : Coblenz (5) étudiant des minéraux renfermant dans leur formule des groupements oxydriles n'avait pas observé de bande d'absorption définie entre 1300 et 1500 cm<sup>-1</sup>; ces composés étaient étudiés sous forme de lamelle. Par contre, pour les mêmes substances finement broyées (brucite, hydrargillite, diaspoire, göthite, manganite) nous avons toujours observé au moins un maximum très intense dans cette

région. Il faut exclure immédiatement la possibilité d'une hydratation au cours du broyage, sans quoi nous aurions vu apparaître un maximum vers  $6\ \mu$  ( $1666\text{ cm}^{-1}$ ). Il convient par contre, de rapprocher nos observations de celles d'Ellis et de Yeou-Ta. C'est ainsi (5 bis) que pour la brucite la fréquence de valence  $2\nu(\text{OH})$ , vers  $7142\text{ cm}^{-1}$  ne peut être observée quand le plan de clivage de la brucite est perpendiculaire à la direction du faisceau lumineux ; au contraire cette fréquence apparaît, dès qu'on incline le plan de clivage par rapport à cette direction. Cet effet s'explique en admettant que, dans le premier cas, la variation du moment électrique est nulle, d'où résulte une absorption infrarouge nulle. *C'est un phénomène analogue que nous observons ici, mais pour les fréquences de déformation  $\delta(\text{OH})$ . Quand le plan de clivage est perpendiculaire au faisceau [cas des expériences de Coblenz et de nos expériences sur la brucite (fig. 2)] les fréquences voisines de  $1450\text{ cm}^{-1}$  sont absentes. Par contre, pour la même substance finement broyée, les axes des cristaux sont orientés au hasard par rapport au faisceau lumineux, et, la variation du moment électrique devenant statistiquement différente de zéro, l'absorption apparaît.*

#### *Interprétation des résultats.*

Il est possible, que, même pour des corps préparés synthétiquement, certains maxima d'absorption proviennent de vibrations du réseau cristallin. Nous rappelons que, dans le cas d'oxydes métalliques, certains d'entre eux, tels que  $\text{BeO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  possèdent, d'après S. Tolksdorf (6), une ou deux vibrations fondamentales mettant en cause le réseau cristallin, et tombant dans notre domaine. D'après des recherches inédites de deux d'entre nous,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  possède, vers  $10\ \mu$ , une bande extrêmement forte et très large. Mais, d'une manière générale, les études sont peu avancées sur ce point. Nous n'aurions d'ailleurs pas dans la liste des corps que nous avons étudiés, un assez grand nombre d'exemples d'hydroxydes appartenant à des structures cristallines déterminées, pour que nous puissions aboutir à des déductions présentant quelque certitude.

Par contre, en ce qui concerne les régularités que nous avons mentionnées, il semble qu'elles puissent s'interpréter, au moins jusqu'à un certain point, par la considération des vibrations des molécules. Naturellement, nous ne nous dissimulons pas que des critiques puissent être faites, et nous n'avons aucunement la prétention d'arriver à une interprétation complète des résultats expérimentaux. Notre explication aura au moins l'avantage de montrer qu'il peut exister un lien cohérent entre plusieurs suites de bandes, que nous avons mesurées, et que, par suite, leur apparition ne doit pas être considérée comme fortuite.

**Type X.OH.** — Une telle molécule, supposée angulaire (fig. 3), possède trois fréquences fondamentales :  $\omega_1$  et  $\omega_2$  se plaçant vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ , en admettant que l'atome X participe très peu au mouvement. La bande forte, mesurée entre  $1300$  et  $1500\text{ cm}^{-1}$ , corres-

pond à la troisième vibration  $\omega_3$  : c'est donc une fréquence de de déformation plane du groupement OH :  $\delta(\text{OH})$ .

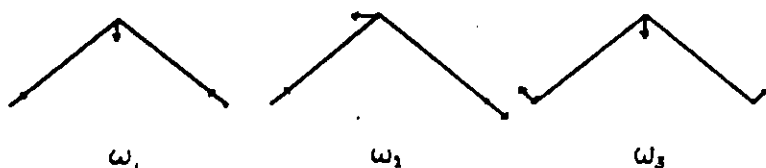


Fig. 3.

Modes de vibration d'un modèle moléculaire angulaire à trois masses.

Quand il s'agit de molécules du genre de XO (OH), on peut prévoir en outre, une ou plusieurs vibrations gauches de déformation du groupement OH :  $\gamma(\text{OH})$ , ce qui expliquerait l'apparition d'autres maxima.

**Type X.(OH)<sub>2</sub>.** — Nous admettrons, ici encore, que les atomes d'hydrogène ne sont pas alignés, par rapport à X, avec les atomes d'oxygène. On prévoit l'existence de 9 fréquences fondamentales : 7 planes et une gauche peuvent donner naissance à une bande d'absorption (l'autre fréquence gauche est inactive). Nous donnons les modes de vibration, dans la fig. 4 en nous inspirant d'un schéma de Kohlrausch (7). Parmi les quatre modes de vibration  $\nu$ , deux correspondent à des vibrations de valence du groupement OH :  $\nu(\text{OH})$ , et seraient à chercher vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ ; deux autres représentent des fréquences de la chaîne : il est possible que plusieurs des bandes de Mg(OH)<sub>2</sub>, Zn(OH)<sub>2</sub>, ou Sr(OH)<sub>2</sub> par exemple, qui échappent aux régularités signalées plus haut, se rapportent à ces vibrations : mais nous ne pouvons pas actuellement procéder à une identification étayée avec des arguments suffisants.

Par contre, dans les vibrations de déformation  $\delta_1$  et  $\delta_2$ , l'une au

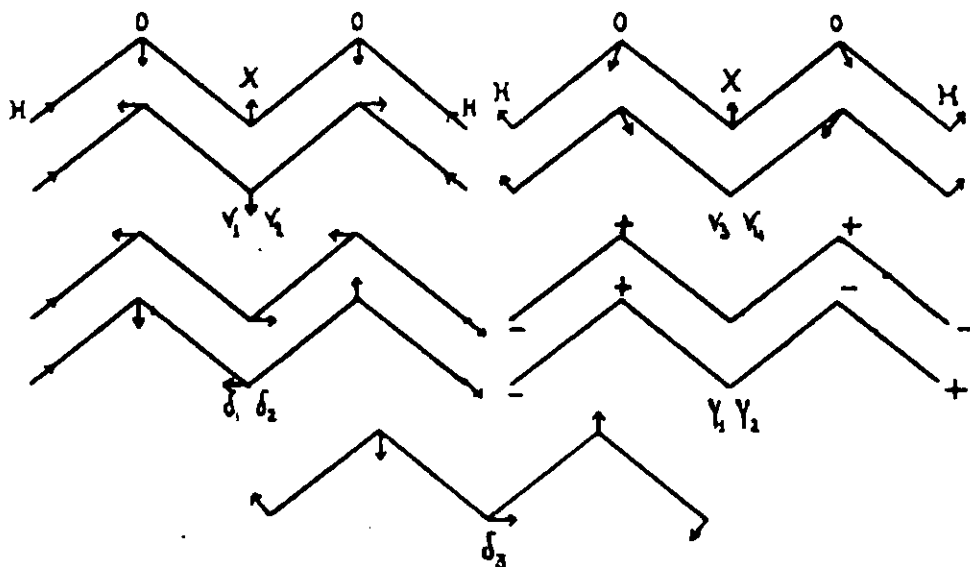


Fig. 4.

Modes de vibration d'un modèle moléculaire angulaire à 5 masses  
(d'après Kohlrausch).

moins, pour laquelle l'atome métallique ne prend qu'une très faible part semble expliquer l'apparition de la bande que nous avons mesurée entre 1300 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ , et qui se présente alors comme une vibration de déformation plane:  $\delta(\text{OH})$ . Si l'on admet, que, dans la deuxième vibration, l'atome métallique reste aussi presque immobile, nous aurions affaire à une autre vibration de déformation:  $\delta(\text{OH})$ , qui devrait différer peu de la première, et se confondre avec elle, par suite du faible pouvoir dispersif de notre spectromètre dans cette région.

La régularité vers 850  $\text{cm}^{-1}$ , provient probablement de la vibration gauche  $\gamma$ , dans laquelle l'atome métallique participe peu au mouvement, c'est alors une vibration gauche  $\gamma(\text{OH})$ . Nous trouverons plus loin, avec les hydroxydes trivalents, une suite de bandes, dont l'apparition se rattacherait à une vibration analogue: mais la différence de structure suffit à expliquer le déplacement des fréquences.

**Type X.(OH)<sub>3</sub>.** — Trois structures sont possibles: molécule plane avec les atomes d'hydrogène dans le prolongement des directions de valence X.O (symétrie  $D_{3h}$ ), molécule plane avec les atomes d'hydrogène en dehors de ce prolongement (symétrie  $C_{3h}$ ), molécule pyramidale (symétrie  $C_{3v}$ ). Comme il y a 7 masses vibrantes, le nombre maximum des vibrations fondamentales est de 15, qui se répartissent comme il suit:

*Symétrie  $D_{3h}$ .* — actives dans l'absorption: 2 vibrations gauches et 4 vibrations doubles dégénérées.

*Symétrie  $D_{3h}$ .* — actives dans la diffusion: 2 vibrations planes et 1 vibration double dégénérée.

*Symétrie  $C_{3h}$ .* — actives dans l'absorption: 2 vibrations gauches et 4 vibrations doubles dégénérées.

*Symétrie  $C_{3h}$ .* — actives dans la diffusion: 2 vibrations planes et 5 vibrations doubles dégénérées.

*Symétrie  $C_{3v}$ .* — actives dans l'absorption: 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées.

*Symétrie  $C_{3v}$ .* — actives dans la diffusion: 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées.

Si l'on connaissait également le spectre Raman, il serait possible théoriquement, d'effectuer un choix entre ces modèles moléculaires. Avec le premier, aucune fréquence n'est commune aux deux phénomènes, avec le deuxième, quatre vibrations doubles dégénérées doivent apparaître simultanément, avec le troisième, toutes les vibrations sont actives dans les deux phénomènes. En se basant sur l'infrarouge (les spectres Raman de  $\text{B}(\text{OH})_3$  et  $\text{P}(\text{OH})_3$  étant seuls connus, mais le premier semblant seul à peu près complet (8)), il se trouve que la structure pyramidale devrait faire prévoir beaucoup plus de bandes que nous n'en avons observé. Il s'ensuit que nous pensons plutôt que les molécules sont planes. Quoi qu'il soit difficile de fournir tous les arguments nécessaires, nous admettrions volontiers, par analogie avec ce qui se passe pour d'autres molécules, que les atomes d'hydrogène ne sont pas alignés avec les atomes d'oxygène, et l'atome métallique central. (symétrie  $C_{3h}$ ). Nous sommes ainsi en accord avec les règles de sélec-

tion précédemment données, car, pour  $B(OH)_3$ , il semble bien y avoir des coïncidences entre le spectre de diffusion (8) et celui d'absorption, et, dans le cas de cette substance, la symétrie  $C_{3h}$  de la molécule s'accorde bien avec la structure donnée par les rayons X (9). Mais, ainsi qu'on a pu le voir, du point de vue infrarouge seul, il n'existe aucune différence entre les prévisions des bandes dans le cas des symétries  $C_{3h}$  et  $D_{3h}$ .

On peut assez facilement, dans le cas d'une symétrie  $C_{3h}$ , déduire les modes de vibration des hydroxydes de ceux que l'on observe pour les ions  $CO_3$  et  $NO_3$ , qui possèdent également des structures planes. Cette manière de procéder aura également l'avantage de fixer l'ordre de grandeur des fréquences convenant à chaque mode de vibration, puisque, dans le cas de carbonates et de nitrates, les attributions sont actuellement incontestables (fig. 5, établie dans l'hypothèse d'une symétrie  $C_{3h}$ ).

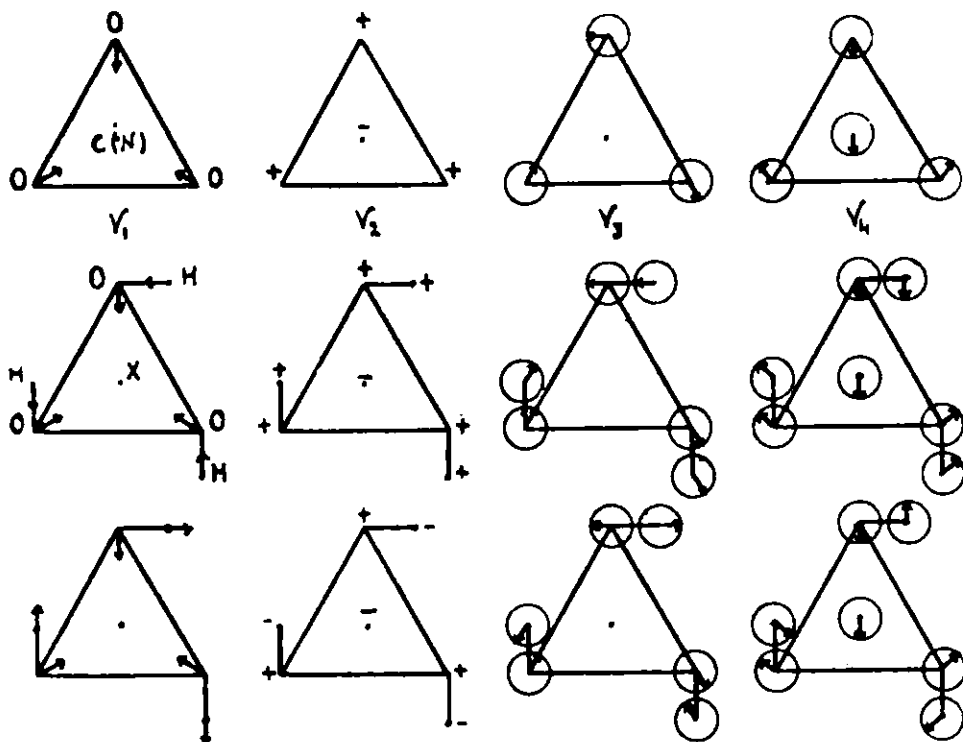


Fig. 5.

Modes de vibration des molécules  $X-(OH)_3$  d'après ceux de  $(CO_3)^{2-}$  ou  $(NO_3)^{-}$ .

La vibration entièrement symétrique  $v_1$  se place vers 1087 pour  $CO_3$  et 1071  $cm^{-1}$  pour  $NO_3$ . En ajoutant les deux atomes d'hydrogène, qui peuvent vibrer en phase ou en opposition de phase avec les atomes d'oxygène, on aboutit à deux vibrations, entièrement symétriques, inactives dans l'infrarouge (l'une serait à chercher dans le Raman, vers 1080 et l'autre vers 3400  $cm^{-1}$ ). Le deuxième mode de vibration,  $v_2$ , interdit dans la diffusion, est gauche. Il se place vers 878 pour les carbonates et vers 830  $cm^{-1}$  pour les nitrates. Avec deux atomes d'hydrogène en plus, nous aboutissons à deux modes distincts, actifs seulement dans l'absorption, dont l'un représente

une vibration gauche de la chaîne, correspondant aux bandes observées vers  $850\text{ cm}^{-1}$  et l'autre une vibration gauche  $\gamma(\text{OH})$ , pouvant répondre aux raies que nous avons trouvées vers  $1046\text{--}1145\text{ cm}^{-1}$ . Un autre mode de vibration gauche, actif seulement dans la diffusion, est double dégénéré (non représenté dans la fig. 5). La troisième vibration  $\nu_3$  des carbonates et nitrates (respectivement vers  $1437$  et  $1359\text{ cm}^{-1}$ ) est double dégénérée, et elle est permise à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Nous aboutissons, avec les hydroxydes, à prévoir l'apparition de deux vibrations, situées dans la même région spectrale correspondant, l'une à une vibration, plane de déformation  $\delta(\text{OH})$  et l'autre à une vibration plane de déformation de la chaîne: c'est exactement ce qui a été observé. La dernière vibration  $\nu_4$  des carbonates et des nitrates (vers  $720\text{ cm}^{-1}$ ), double dégénérée, active à la fois dans l'absorption et dans la diffusion, se place à la limite de notre domaine, il est probable que les modes correspondants des molécules  $\text{X}(\text{OH})_3$  ont pour cette raison, échappé à nos recherches. Elles doivent exister réellement non seulement pour  $\text{B}(\text{OH})_3$  à  $675\text{ cm}^{-1}$  ( $14,8\mu$ ) et à  $724\text{ cm}^{-1}$  ( $13,8\mu$ ), suivant les mesures de Sen (4), mais probablement pour tous les autres hydroxydes.

**Type  $\text{X}(\text{OH})_4$ .** — Ce que nous venons de dire pour le type précédent nous dispensera de longs commentaires. Avec les molécules planes, deux structures sont encore à prévoir, suivant que l'angle valenciel de OH est  $180^\circ$  ou non (symétries correspondantes:  $D_{4h}$  et  $C_{4h}$ ). Si la molécule est pyramidale: symétrie  $C_{4v}$ . Dans tous les cas, le nombre de fréquences fondamentales distinctes ne peut pas dépasser 21. Elles se répartissent comme il suit:

**Symétrie  $D_{4h}$ .** — actives dans l'absorption: 2 vibrations simples et 4 vibrations doubles dégénérées;

**Symétrie  $D_{4h}$ .** — actives dans la diffusion: 6 vibrations simples et 1 vibration double dégénérée; il y a alternance entre les deux phénomènes.

**Symétrie  $C_{4h}$ .** — actives dans l'absorption: 2 vibrations simples et 4 vibrations doubles dégénérées;

**Symétrie  $C_{4h}$ .** — actives dans la diffusion: 7 vibrations simples et 1 vibration double dégénérée; il y a alternance entre les deux phénomènes.

**Symétrie  $C_{4v}$ .** — actives dans l'absorption: 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées;

**Symétrie  $C_{4v}$ .** — actives dans la diffusion: 10 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées; Sont communes aux deux phénomènes, 4 vibrations simples et 5 vibrations doubles dégénérées.

Comme plus haut, nous pensons que la symétrie  $C_{4h}$  est la plus probable (l'adoption de  $D_{4h}$  d'ailleurs ne changerait rien au raisonnement), car nous pensons que le spectre est trop pauvre en bandes pour que la molécule puisse être pyramidale. Les cou-



clusions sont analogues à celles de  $X.(OH)_3$ . On prévoit dans notre région infrarouge ;

une vibration gauche de la chaîne vers  $850\text{ cm}^{-1}$  ;

une vibration gauche  $\gamma(OH)$  vers  $1000-1100\text{ cm}^{-1}$  ;

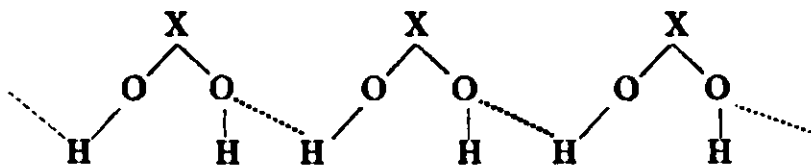
une vibration plane de déformation de la chaîne vers  $1300-1500\text{ cm}^{-1}$  ;

une vibration plane de déformation  $\delta(OH)$  vers  $1300-1500\text{ cm}^{-1}$  ; ce qui correspond bien au nombre des bandes observées. On prévoit qu'il peut exister, en plus, dans le spectre infra-rouge une vibration de valence  $\gamma(OH)$  vers  $3400\text{ cm}^{-1}$ , une vibration plane de déformation  $\delta(OH)$  et une vibration plane de déformation de la chaîne en dessous de  $700\text{ cm}^{-1}$ .

*Remarque.* — On a pu noter, dans ce qui précède, des difficultés relatives à l'attribution des fréquences voisines de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . C'est ainsi que, pour des composés renfermant un seul oxydrile :  $Cu(OH)$  ou  $BiO(OH)$ , il y a deux bandes. Il y a également deux bandes pour  $Cu(OH)_2$  etc.

D'ailleurs il est à remarquer que le nombre des bandes observées dans cette région est généralement, sous réserve toutefois d'études ultérieures utilisant une plus grande dispersion, d'une ou deux bandes au maximum.

Aussi pourrait-on envisager une explication un peu différente de celle que nous proposons : On pourrait comprendre l'existence de deux types de bandes  $\delta(OH)$ , l'une vers  $1450\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux groupements  $(OH)$  « libres » de  $X < \begin{smallmatrix} OH \\ OH \end{smallmatrix}$  (par exemple), et l'autre vers  $1350\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux groupements  $OH$  associés dans des chaînes telles que :



« liaison hydrogène »

Mais les résultats expérimentaux ne semblant pas confirmer ce point de vue, nous croyons devoir rejeter l'hypothèse précédente. (La faible largeur des bandes observées tend, en particulier, à réfuter cette conception).

### Conclusions

On voit, d'après ce qui précède, que les spectres d'absorption infra-rouges des hydroxydes métalliques apparaissent beaucoup plus compliqués que nous pouvions le penser, a priori. Nos interprétations sont loin d'expliquer l'apparition de toutes les bandes mesurées, principalement en ce qui concerne les composés du type  $X.(OH)_2$ . La théorie des vibrations moléculaires, que nous

avons esquissée, semble s'appliquer le mieux avec les composés  $X.(OH)_3$  et  $X.(OH)_4$ . Il faut néanmoins retenir de cette recherche :

1° La possibilité d'étudier, sous forme solide, sans difficultés notables, des composés, minéraux, qu'il n'aurait pas été possible d'examiner en solution ou à l'état fondu ;

2° La mise en évidence des vibrations de déformation, planes ou gauches, du groupement OH, dont l'existence n'avait pas pu être assurée jusqu'à présent ;

3° La variation qui se présente, dans les spectres des minéraux, suivant que les substances sont étudiées sous forme de lamelles cristallines ou de poudres broyées (influence de l'orientation des axes des cristaux).

Nous remercions M. le professeur Cotton, pour l'intérêt avec lequel il a suivi ce travail et pour les moyens d'étude qu'il a mis à notre disposition.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) R. FREYMAN, *J. Phys.*, 1938, 9, 517 et 1939, 10, 1.
- (2) J. LECOMTE, *C. R.*, 1935, 196, 1011 ; J. LECOMTE et P. LAMBERT, *Ann. Comb. liquides*, 1931, n° 6, p. 1001 ; *Ann. Phys.*, 1932, 18, 331 ; *Ibid.*, 1938, 10, 503 ; Public. Se. et Techniques Ministère de l'Air (Paris, Gauthier-Villars) N° 34, 1933 et N° 142, 1939, etc.
- (3) J. LECOMTE et R. FREYMAN, *C. R.*, 1939, 208, 1401 ; *Bull. Soc. Chim.* (sous presse) ; Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *C. R.* 1941, 212, 389 ; Mme F. DOUVILLÉ, Cl. DUVAL et J. LECOMTE, *C. R.* 1941, 212, 697, *C. R.* 1941, 212, 953.
- (4) M. K. SEN, *Indian J. Phys.*, 1937, 11, 9.
- (5) W. W. COLENTZ, Investigation of infrared spectra, Part III, Publication Carnegie Institution. N° 65 ; Washington (D. C.) 1906.
- (5) bis. YEOU TA, *C. R.*, 1939, 209, 990 et 1940, 211, 468 ; J. BATH et J. W. ELLIS, *Phys. Rev.*, 1939, 56, 1098.
- (6) S. TOLKSDORF, *Z. phys. Chem.*, 1928, 132, 161.
- (7) K. W. F. KOHLRAUSCH, *Z. phys. Chem. B.*, 1934, 26, 209.
- (8) pour  $B(OH)_3$  : R. ANANTHAKRISHNAN, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1936, 4, 82 ; *Ibid.*, 1937, 5, 200 ; L. KAHOVEC, *Z. phys. Chem. B.*, 1938, 40, 135 ; pour  $P(OH)_3$  : J. C. GHOSH et S. K. DAS, *J. Phys. Chem.*, 1932, 36, 586 ; A. SIMON et F. FEHÉR, *Z. anorg. allg. chemie*, 1937, 230, 289 ; R. ANANTHAKRISHNAN, *Proc. Indian Acad. Sc.*, 1937, 5, 200.
- (9) W. H. ZACHARIASEN, *Phys. Rev.*, 1933, 44, 327 ; *Z. Kristal*, 1934, 88, 150.

Laboratoire des Recherches physiques  
à la Sorbonne.

**N° 71. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption ultra-violet). 3<sup>e</sup> mémoire : Sur les stéréoisomères des  $\alpha$ - et  $\beta$ -décalones ; par M<sup>me</sup> D. BIQUARD.**

(12.3.1941.)

L'auteur étudie l'influence exercée sur les spectres Raman et ultra-violet : 1° par l'ortho-condensation d'un noyau cyclohexanique avec la cyclohexanone ; 2° par l'introduction d'un radical cyclohexyl dans une cétone aliphatique normale.

L'auteur fait également une étude comparée des deux formes *stéréoisomères* des décalones  $\alpha$  et  $\beta$ .

Les méthodes de préparation des différentes substances étudiées sont décrites.

Les recherches entreprises sur les spectres Raman et ultra-violet de quelques cétones m'avaient amenée à étudier l'effet provoqué par l'ortho-condensation, avec les cyclanones, d'un noyau benzénique en position  $\alpha$  et  $\beta$  par rapport au groupe carbonyle (1).

J'avais montré que l'influence du groupe  $C_6H_4 <$  sur la fréquence Raman caractéristique de la liaison  $C=O$  se manifestait par des effets différents suivant qu'il s'agissait d'une  $\alpha$ - ou  $\beta$ -benzocyclanone, c'est-à-dire suivant les positions respectives des groupes  $C=O$  et  $C_6H_4 <$  (2).

Afin d'examiner les modifications apportées aux spectres Raman et ultra-violet de quelques cétones par l'introduction dans ces molécules d'un radical cyclohexényl ( $C_6H_{10} <$ ), j'étudierai comparativement, dans ce mémoire, les spectres de la cyclohexanone et ceux des deux formes stéréoisomères des  $\alpha$ - et  $\beta$ -décalones. De plus, la comparaison des spectres de la cyclohexyl-propyl-cétone avec ceux d'une cétone aliphatique normale montrera l'influence exercée par l'introduction d'un groupe  $C_6H_{11}$  — dans ce dernier composé.

Les décalones peuvent être considérées soit comme résultant de l'ortho-condensation d'un noyau  $C_6H_{10} <$  et de la cyclohexanone, soit comme provenant des tétralones par hydrogénation totale du noyau benzénique.

L'influence du groupe  $C_6H_{10} <$  (noyau entièrement saturé), en ce qui concerne la raie Raman caractéristique de la fonction cétonique, est très faible et se manifeste surtout lorsqu'il est directement lié au groupe  $C=O$ . Ainsi pour les  $\alpha$ -décalones, on note un abaissement très faible de la fréquence caractéristique de la liaison  $C=O$  par rapport à celle correspondant à la cyclohexanone, tandis que pour les  $\beta$ -décalones (substances pour lesquelles les deux groupes sont séparés par un  $CH_2$ ) cette influence est à peu près nulle (*tableau I*). De plus, dans tous les cas ici étudiés, on a noté une intensité nettement plus forte pour les raies cétoniques des  $\alpha$ -décalones que pour celles des isomères  $\beta$  correspondants.

D'autre part, en comparant les valeurs de la fréquence Raman caractéristique de la raie  $C=O$  des  $\alpha$ -décalones avec celle correspondant à la cyclohexyl-propyl-cétone, j'ai pu remarquer que les

observations faites précédemment sur l'influence de la cyclisation, tant en ce qui concerne les cyclanones que les benzocyclanones, se vérifiaient également dans le cas des  $\alpha$ -décalones. En effet, j'avais indiqué que lors du passage d'une cétone aliphatique normale à une cyclanone, lorsque le cycle cétonique formé comprenait 6 chaînons ( $n=6$ ), et seulement dans ce cas, il n'y avait pas de variation sensible de la fréquence caractéristique  $\nu_{c=O}$  (1). Des observations tout à fait analogues avaient été faites lorsque l'on passait des cétones arylaliphatiques aux benzocyclanones correspondantes  $\alpha$  ou  $\beta$  (2).

De même, si l'on considère le passage de la cyclohexyl-propyl-cétone à l' $\alpha$ -décalone, ce qui correspond à la formation d'un cycle cétonique comprenant 6 chaînons, on n'observe pas non plus de variation sensible de  $\nu_{c=O}$  (tableau III).

Les décalones pouvant exister sous deux formes stéréoisomères, de ce fait l'étude de leurs spectres Raman présente un grand intérêt. En effet, par suite de la différence de symétrie existant entre les isomères *cis* et *trans*, les spectres Raman des composés *cis* doivent être plus riches en raies que ceux des composés *trans*. L'étude comparée des spectres Raman de ces couples d'isomères doit ainsi permettre non seulement de différencier l'isomère *cis* de l'isomère *trans* mais encore d'attribuer à chacun d'eux la structure qu'il possède.

J'ai effectivement observé que les spectres Raman des  $\alpha$ - et  $\beta$ -décalones *cis* sont plus riches en raies que ceux des isomères *trans* correspondants (fig. 1) (3).

De plus, pour chaque couple de stéréoisomères étudiés, j'ai observé une très légère augmentation de la fréquence de la raie Raman caractéristique de la fonction cétonique lorsque l'on passe de l'isomère *cis* à l'isomère *trans*, l'intensité correspondant à cette raie cétonique étant nettement plus forte pour le premier (tableaux I, II).

Une plus grande valeur de la fréquence caractéristique de la liaison cétonique pour l'isomère *trans* a été également observée par Kahovec et Mardaschew (4) dans le cas des anhydrides des acides *cis*- et *trans*-hexahydrophthaliques. Ces auteurs attribuent cette exaltation de la fréquence à une légère augmentation de la tension du cycle dans le cas des dérivés *trans*.

Cette interprétation d'une élévation de  $\nu_{c=O}$  en relation avec une plus grande tension pour le dérivé *trans* est à rapprocher de ce qui a été observé soit dans le cas des cyclanones (1) soit dans le cas des benzocyclanones (2) pour lesquelles  $\nu_{c=O}$  augmente systématiquement à mesure que le nombre des chaînons du cycle cétonique diminue.

Or, suivant la théorie de Baeyer, si l'on admet une disposition régulière des atomes de carbone dans un composé cyclique, il faut faire subir une certaine flexion aux liaisons carbonées par rapport à l'état normal. Les cycles correspondant à un nombre d'atomes de carbone  $n$  égal à 5 et 6 seraient ainsi ceux pour lesquels la flexion imposée aux liaisons carbonées sera la plus faible; ces cycles devraient donc présenter une tension plus faible que ceux pour lesquels  $n < 5$  ou  $n > 6$ . On devrait ainsi noter, pour les cyclanones

correspondant à  $n < 5$  aussi bien qu'à  $n > 6$ , une augmentation de  $\nu_{C=O}$ .

Or, j'ai constaté qu'il n'y avait pas pour  $\nu_{C=O}$  des valeurs minima correspondant à  $n = 5$  et  $n = 6$ , mais que  $\nu_{C=O}$  décroissait systématiquement lorsque  $n$  prenait successivement les valeurs 4, 5, 6, 7, 8, les écarts entre les valeurs de  $\nu_{C=O}$  de 2 termes consécutifs décroissant à mesure que le cycle devient plus grand (1).

Les mêmes remarques ont été faites pour les benzocyclanones ( $n = 5, 6, 7$ ) (2).

Il faut encore remarquer que toutes les cétones aliphatiques présentent une même valeur de  $\nu_{C=O}$  ( $\nu_{C=O} = 1715 \text{ cm}^{-1}$ ) et que, parmi les cyclanones, c'est pour la cyclohexanone ( $n = 6$ ) que l'on observe sensiblement cette même valeur de  $\nu_{C=O}$  (1).

De même, lorsque l'on passe de la butyrophénone ou de la benzyl-éthyl-cétone aux  $\alpha$ - et  $\beta$ -tétralonea il n'y a pas de variation sensible de  $\nu_{C=O}$  tandis que la formation de cycles cétoniques (cyclanones ou benzocyclanones) pour lesquels  $n < 6$  se manifeste par une augmentation de  $\nu_{C=O}$ , la formation d'un cycle cétonique pour lequel  $n > 6$  amenant une dépression de  $\nu_{C=O}$ .

Par conséquent, en rapport avec l'étude des décalones stéréoisomères, si l'on interprète, dans les cas cités précédemment, l'augmentation de la fréquence  $\nu_{C=O}$  par une augmentation de la tension du cycle, il faudrait supposer que les cycles cétoniques étudiés (cyclanones et benzocyclanones) pour lesquels  $n > 6$  sont moins tendus que les cétones correspondantes à chaînes ouvertes.

La différence observée entre les spectres Raman des isomères *cis* et *trans*  $\alpha$  et  $\beta$  se manifeste dans les spectres d'absorption ultra-violetts de ces substances par une très faible différence, surtout sensible dans le cas des isomères  $\alpha$  : on observe un faible déplacement vers le visible de la première branche de la courbe du composé *cis* par rapport à celle de l'isomère *trans*, et on note une légère augmentation de l'intensité d'absorption pour le composé *cis* (fig. 2 et 3).

L'ortho-condensation d'un noyau cyclohexanique avec une cyclanone (fig. 4, 5, 6, 7) ou l'introduction d'un groupe cyclohexyl dans une cétone aliphatique à chaîne normale (fig. 8 et 9) n'entraîne pas de changement important de l'absorption ultra-violette; la forme des courbes reste la même, la modification observée consistant en un léger déplacement des courbes vers le visible et en une augmentation du coefficient d'absorption. L'effet observé est plus sensible dans le cas de la cyclohexyl-propyl-cétone et des  $\alpha$ -décalones pour lesquelles le groupe  $C=O$  est situé en  $\alpha$  du noyau cyclohexanique.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE.

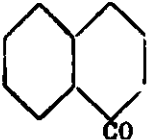
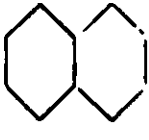
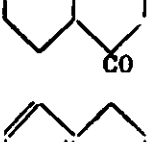
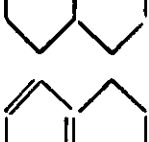
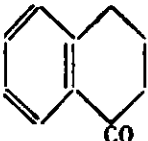
### 1. — Etude spectrale.

A. Spectres Raman. — Les spectres Raman ont été réalisés à la température ordinaire; la *trans*- $\alpha$ -décalone (P. F. 33°) a été

étudiée à l'état de surfusion. J'ai opéré en suivant la technique indiquée par ailleurs (1).

Dans le *tableau I* sont données les valeurs de la fréquence caractéristique de la fonction cétonique  $\nu_{C=O}$ , pour la cyclohexanone, les  $\alpha$ - et  $\beta$ -décalones et les  $\alpha$ - et  $\beta$ -tétralones, substances qui possèdent toutes un cycle cétonique comprenant 6 chaînons.

TABLEAU I.

| Cétones                                                                            | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$ | Cétones                                                                            | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
|   | 1714                     |   | 1714                     |
|   | cis 1708                 |   | cis 1711                 |
|   | trans 1709               |   | trans 1714               |
|  | 1682                     |  | 1717                     |

La comparaison de ces fréquences  $\nu_{C=O}$ , montre que si 2 atomes de C de la cyclohexanone appartiennent d'autre part à un noyau cyclohexanique (décalones) il n'y a qu'un très faible abaissement de la fréquence de  $\nu_{C=O}$ , surtout sensible lorsque le carbonyle se trouve en  $\alpha$  vis-à-vis du noyau cyclohexanique.

On peut rapprocher ceci des observations qui avaient été faites dans le cas de l'ortho-condensation d'une cyclohexanone avec un noyau benzénique : lorsque le  $C=O$  était en conjugaison avec une double liaison du noyau benzénique ( $\alpha$ -tétralone), il se produisait une forte dépression de la fréquence caractéristique de la liaison cétonique et une grande augmentation de l'intensité de cette raie, l'influence étant négligeable lorsque le carbonyle était en  $\beta$  par rapport au noyau  $C_6H_4$  < (*tableau I*) (2).

Dans le cas des décalones, il faut noter également une nette augmentation de l'intensité de la raie cétonique pour les isomères  $\alpha$  (*cis* et *trans*) par rapport aux isomères  $\beta$  (fig. 1).

La comparaison des fréquences figurant dans le *tableau II* montre l'influence exercée par l'introduction d'un groupe cyclohexyl en  $\alpha$  du  $C=O$  dans une cétone aliphatique normale. Comme dans le cas précédent, l'influence du noyau cyclohexanique, entièrement saturé, se manifeste par une faible diminution de  $\nu_{C=O}$ .

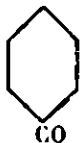
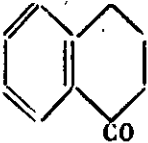
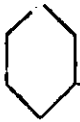
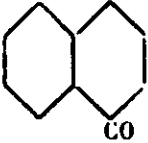
Sur ce même *tableau II* figure également la valeur de  $\nu_{C=O}$ , relative à la cétone arylaliphatique correspondante et pour laquelle il y a une forte dépression par suite de la conjugaison de l'une des doubles liaisons du noyau benzénique avec la double liaison cétonique.

TABLEAU II.

| Cétones                                                                                                                                 | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $CH_3 \cdot (CH_2)_n \cdot CO \cdot (CH_2)_m \cdot CH_3$                                                                                | 1715                     |
|  -CO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> | 1707                     |
|  -CO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> | 1685                     |

Dans le *tableau III* sont indiquées les valeurs des fréquences  $\nu_{C=O}$  pour la méthyl-butyl-cétone, la butyrophénone, la cyclohexyl-propyl-cétone d'une part, et pour les produits de cyclisation correspondants, d'autre part. Tous ces cycles cétoniques ont 6 atomes de C et l'on voit que la formation d'une chaîne n'entraîne pas, dans ce cas, et dans aucune de ces séries, de variation très sensible.

TABLEAU III.

| Cétones                                                                                                                                   | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$ | Cétones                                                                                   | $\nu_{C=O}$ en $cm^{-1}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| $CH_3CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$                                                                                      | 1716                     | <br>CO | 1714                     |
|  -CO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> | 1685                     | <br>CO | 1682                     |
|  -CO.CH <sub>2</sub> .CH <sub>2</sub> .CH <sub>3</sub> | 1707                     | <br>CO | cis 1708<br>trans 1709   |

Sur le *tableau I* sont portées les valeurs de la fréquence caractéristique de la liaison C=O pour les  $\alpha$ - et  $\beta$ -déalones *cis* et *trans*. On peut remarquer une valeur légèrement plus élevée de cette fréquence pour le stéréoisomère *trans* par rapport à l'isomère *cis*. D'autre part, on a pu noter que pour chaque couple de stéréoisomères la raie caractéristique de la fonction C=O présentait une intensité nettement plus grande pour l'isomère *cis* que pour l'isomère *trans*.

Les décalones *cis* se différencient de leurs stéréoisomères *trans* par une plus grande richesse en raies de leurs spectres Raman comme on peut le voir sur la *figure 1* où sont représentés les spectres Raman schématisés des  $\alpha$ - et  $\beta$ -déalones *cis* et *trans*.

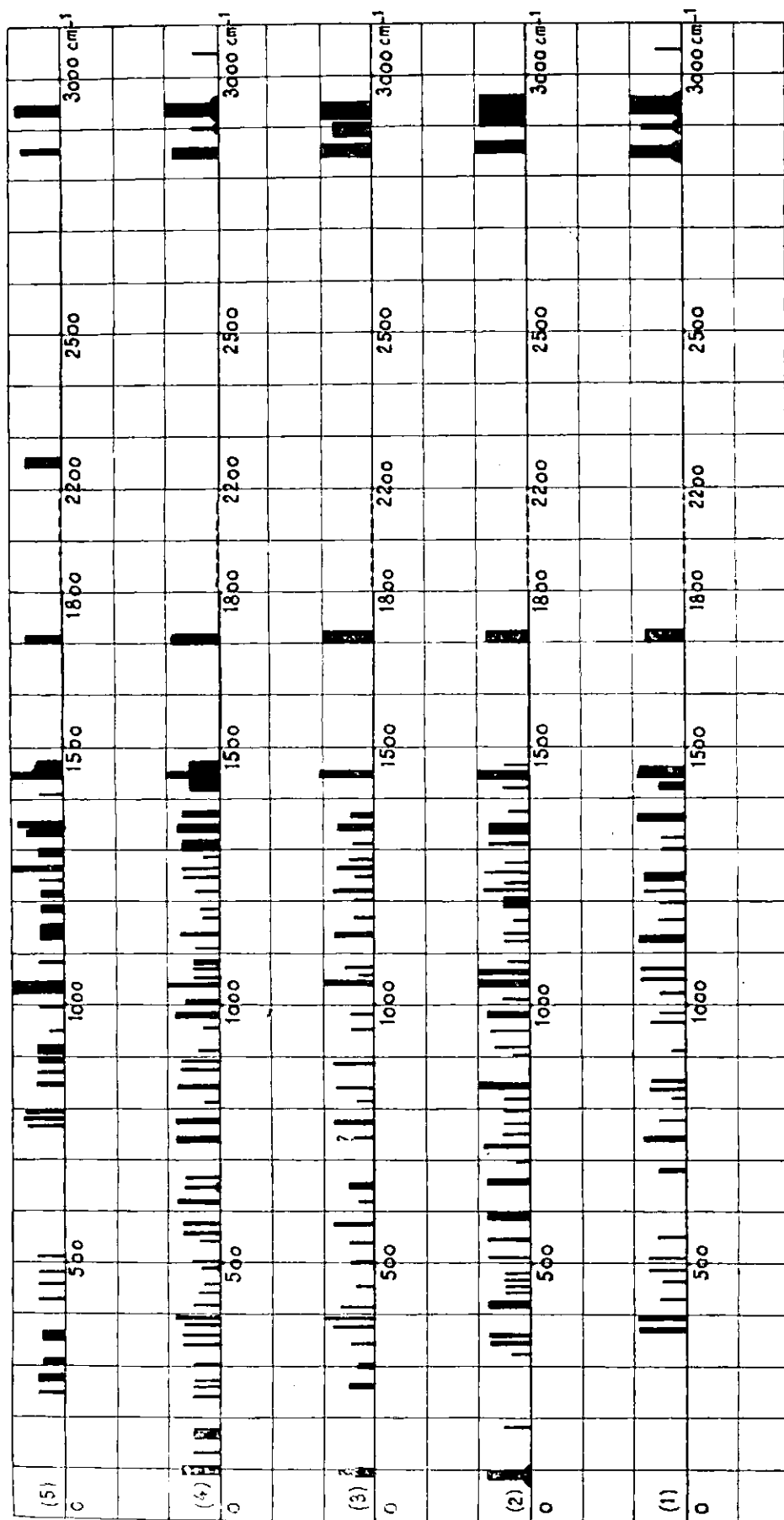


Fig. 1. — (1) *trans*- $\beta$ -decalone, (2) *cis*- $\beta$ -decalone, (3) *trans*- $\alpha$ -decalone (*surfusion*), (4) *cis*- $\alpha$ -decalone, (5) cyclohexyl-propyl-cétane



B. *Spectres d'absorption ultra-violets.* — Toutes les déterminations spectrales ont été effectuées comme à l'ordinaire; les substances ont été étudiées en solutions alcooliques et cyclohexaniques à la concentration N/10.

Pour tous les produits examinés, les courbes correspondant aux solutions alcoolique et cyclohexanique d'un même composé ont la même forme générale, mais la courbe de la solution cyclohexanique se trouve déplacée vers le visible par rapport à celle correspondant à la solution alcoolique et, de plus, on note une diminution de la valeur du maximum d'absorption pour la solution cyclohexanique.

Sur la *figure 2* sont tracées les courbes de la *cis- $\alpha$ -décalone* dans l'alcool (courbe 1) et le cyclohexane (courbe 2) et celles de son stéréoisomère *trans* dans les mêmes solvants (courbe 3 dans l'alcool; courbe 4 dans le cyclohexane). La *figure 3* contient, d'une façon analogue, les courbes des *cis- $\beta$ -décalone* (courbe 1 dans l'alcool; courbe 2 dans le cyclohexane) et *trans- $\beta$ -décalone* (courbe 3 dans l'alcool; courbe 4 dans le cyclohexane). Toutes ces courbes ont la même forme générale; dans le cas des solutions cyclohexaniques des  $\alpha$ -décalone *cis* et *trans*, on note la présence de petites bandes fines.

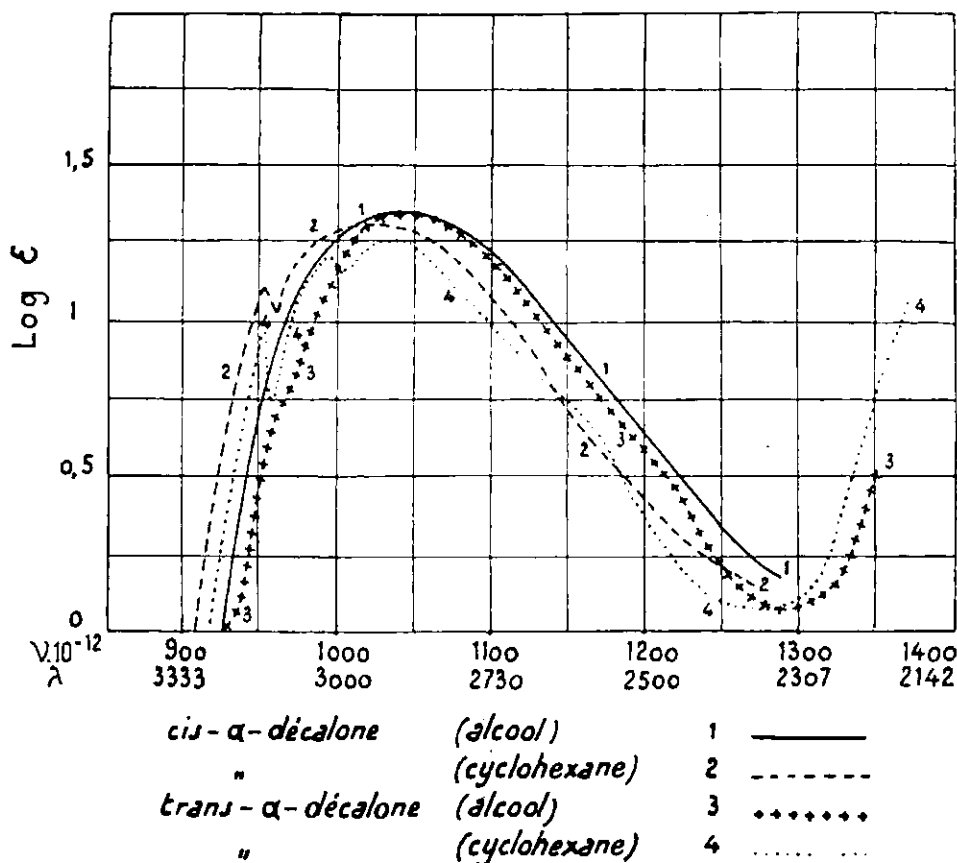


Fig. 2

L'examen des courbes de la *figure 2* montre que la différence de structure des stéréoisomères  $\alpha$ , *cis* et *trans*, se manifeste par un

léger déplacement vers le visible de la première branche de la courbe du composé *cis* par rapport à celle du dérivé *trans* correspondant; en même temps, il y a une légère augmentation de la valeur du coefficient d'absorption pour le composé *cis*. Dans le cas des  $\beta$ -décalones, pour un même solvant, la différence existant entre les courbes des stéréoisomères est presque nulle (*fig. 3*).

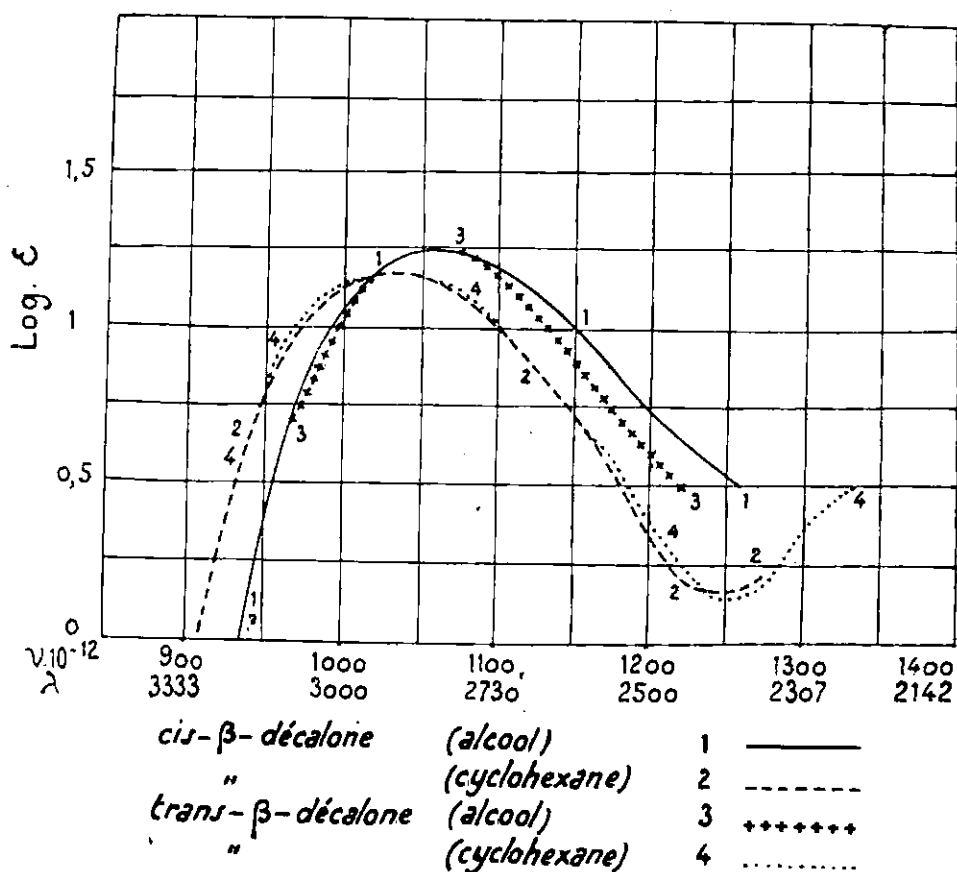


Fig 3

Sur la *figure 4* sont représentées les courbes de la cyclohexanone (courbe 1) et des décalones *cis*- $\alpha$ - (courbe 2) et *cis*- $\beta$ - (courbe 3) en solution dans l'alcool. D'une façon analogue, la *figure 5* contient les courbes de la cyclohexanone (courbe 1) et des décalones *trans*- $\alpha$ - (courbe 2) et *trans*- $\beta$ - (courbe 3) en solution dans le cyclohexane.

Les courbes des décalones possèdent la même forme que celle de la cyclohexanone. La comparaison des spectres d'absorption de ces substances montre que l'influence exercée par l'ortho-condensation d'un noyau cyclohexanique est faible et plus sensible dans le cas des isomères  $\alpha$  (*cis* et *trans*). Cet effet se manifeste par une augmentation de l'intensité de l'absorption et par un très faible déplacement de la courbe vers le visible.

Sur les *figure 6* et *7* sont tracées les courbes de la cyclohexanone et des  $\alpha$ - et  $\beta$ -décalones *cis* (*fig. 6*) et *trans* (*fig. 7*) en solution dans le cyclohexane. La comparaison de ces courbes permet de

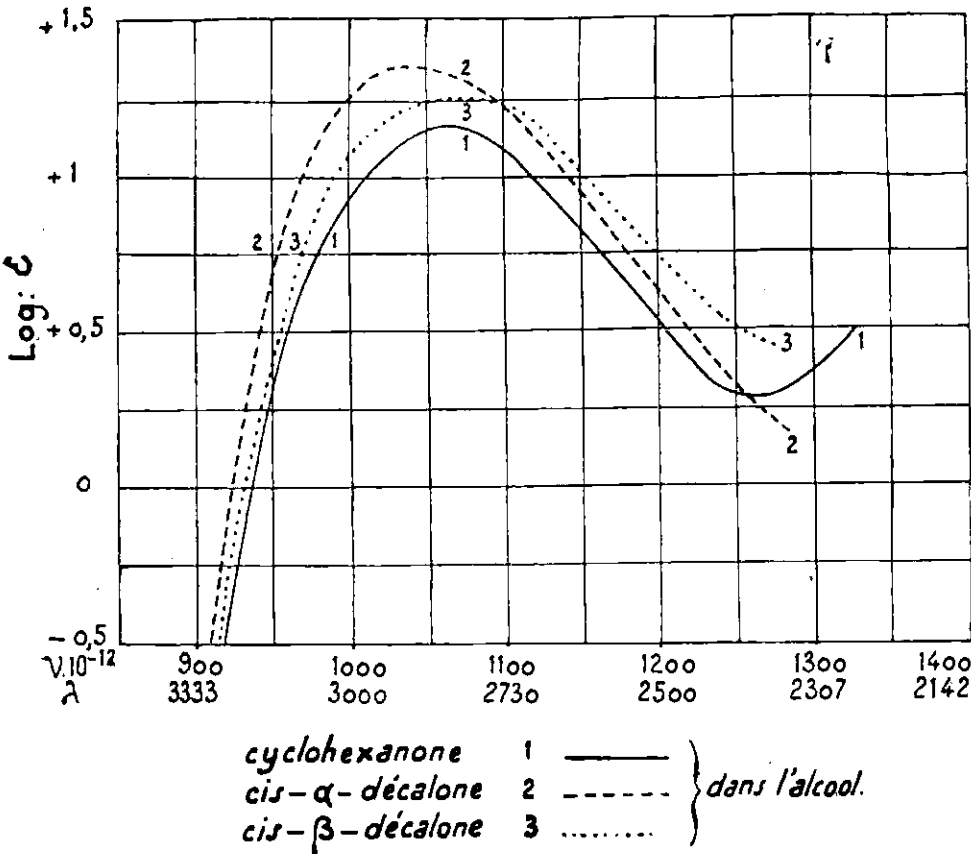


Fig. 4

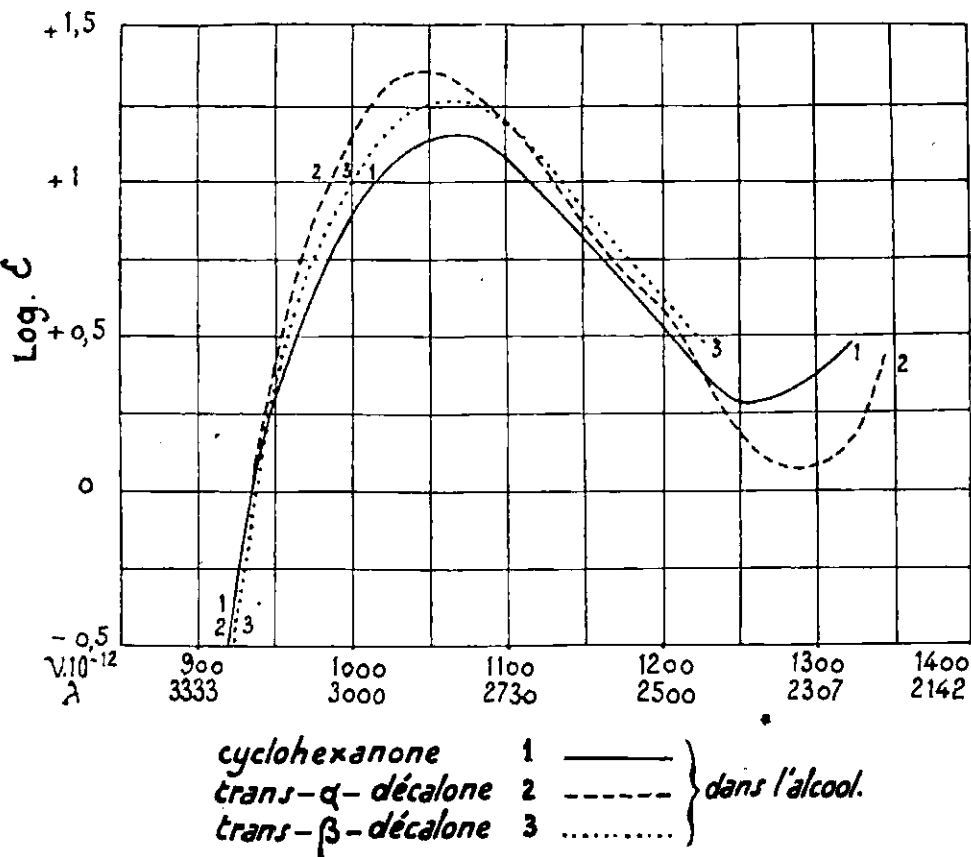


Fig. 5

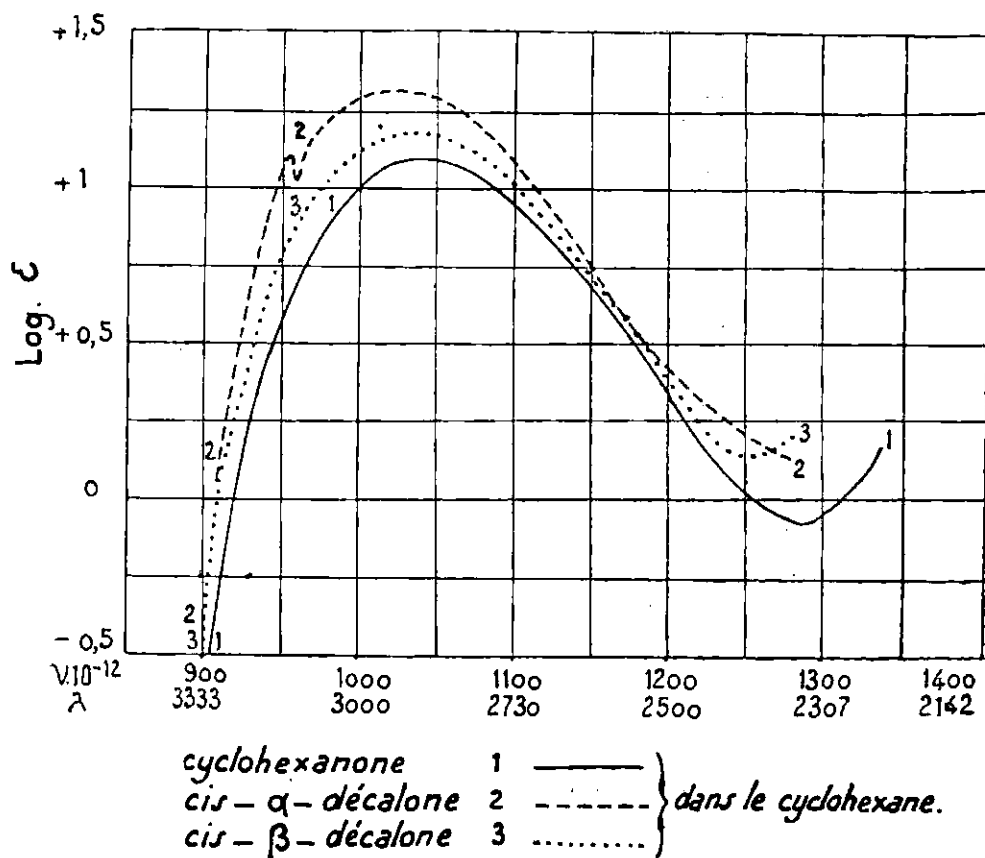


Fig. 6

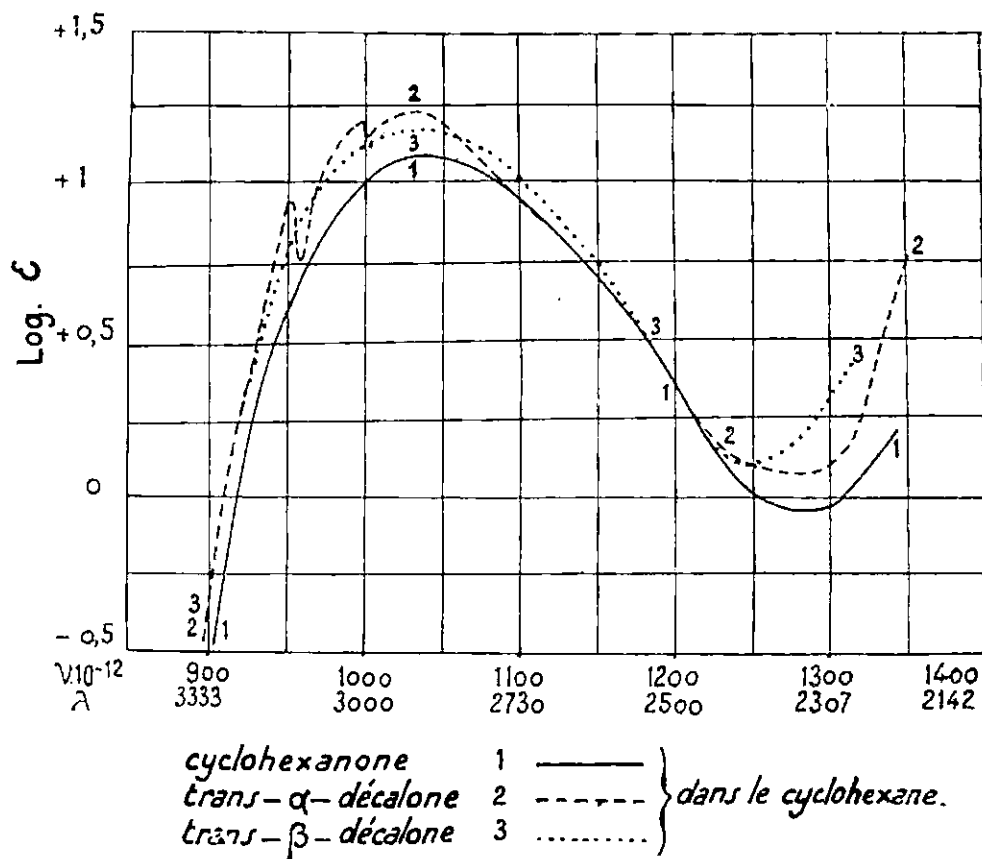


Fig. 7

faire les mêmes observations que précédemment pour les solutions alcooliques de ces produits.

L'examen des figures 4, 5, 6, 7 permet encore de comparer l'absorption des  $\alpha$ -décaldones à celle des  $\beta$ -décaldones correspondantes, c'est-à-dire de comparer l'absorption de ces décaldones suivant la position du carbonyle vis-à-vis du noyau cyclohexanique.

Dans chacune de ces figures on voit que la courbe relative au dérivé  $\alpha$  (courbe en tirets) est située plus près du visible que celle du dérivé  $\beta$  correspondant (courbe en pointillé); de plus, le coefficient d'absorption est toujours plus élevé pour le dérivé  $\alpha$ .

La figure 8 contient les courbes d'absorption des solutions alcoo-

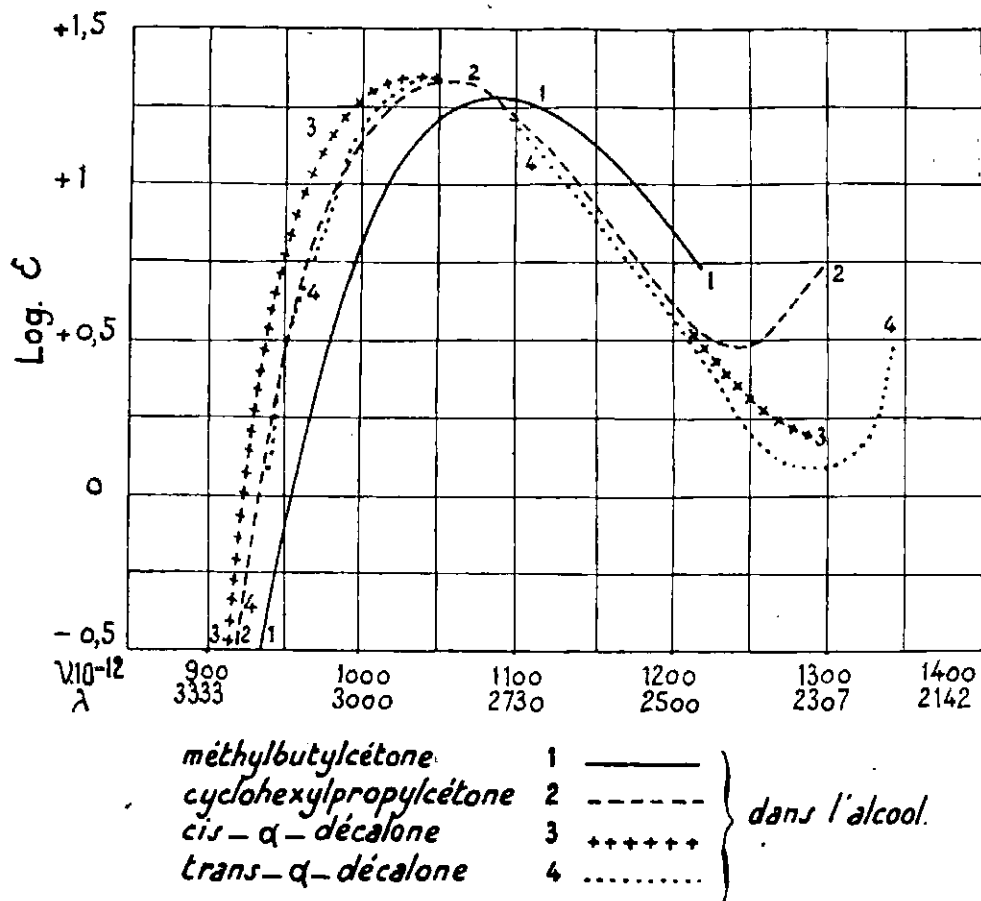


Fig. 8

liques de la méthyl-butyl-cétone (courbe 1), de la cyclohexyl-propyl-cétone (courbe 2), de la *cis-α*-décaldone (courbe 3) et de la *trans-α*-décaldone (courbe 4); les courbes correspondant aux solutions cyclohexaniques de ces mêmes substances sont représentées sur la figure 9.

La comparaison de la courbe de la méthyl-butyl-cétone (courbe 1) et de celle de la cyclohexyl-propyl-cétone (courbe 2) montre que l'introduction d'un groupe  $C_6H_{11}$ - dans une cétone aliphatique normale amène une augmentation de l'absorption (déplacement de la courbe vers le visible et élévation de la valeur du coefficient d'absorption).

La comparaison des courbes de la cyclohexyl-propyl-cétone et des  $\alpha$ -décalones montre que l'influence de la cyclisation est sensiblement nulle dans le cas du dérivé *trans* tandis que pour l'isomère *cis* elle est faible et se traduit par un petit déplacement de la courbe vers le visible et une très légère augmentation de la valeur de l'intensité de l'absorption.

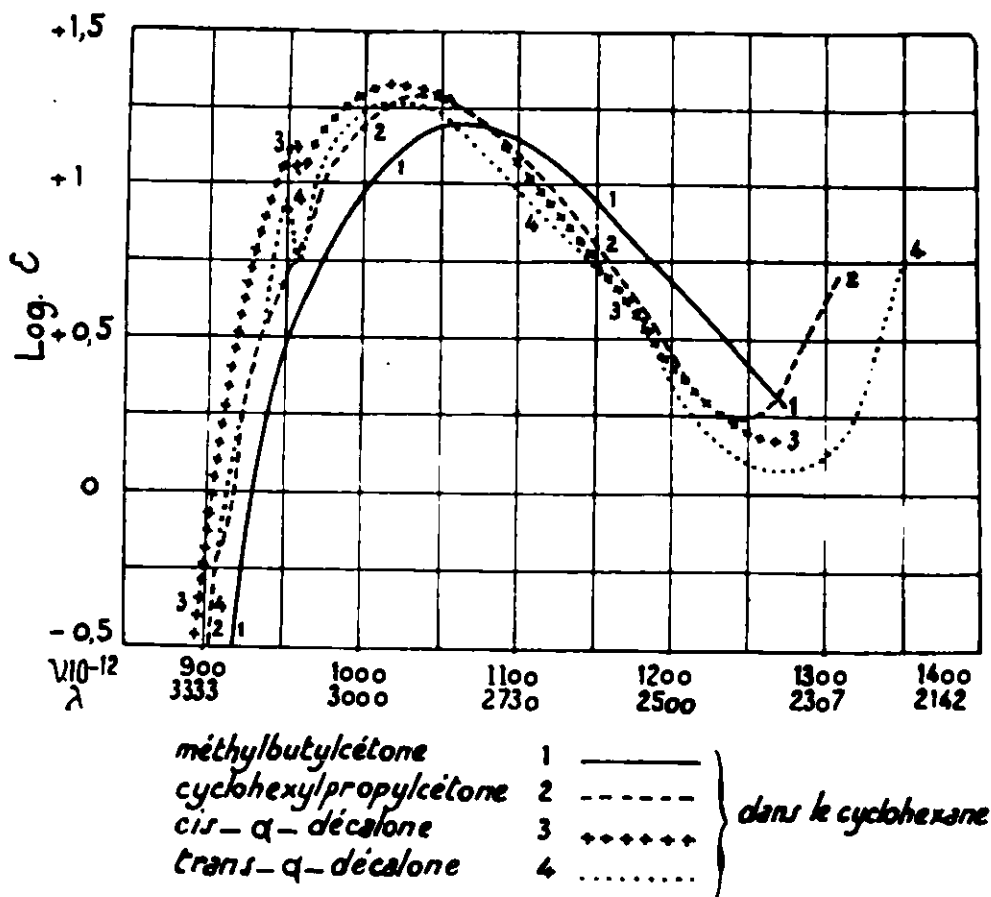


Fig. 9

## II. — Préparation et purification des substances.

1° *Cis-β-décalone* (Eb<sub>22</sub> : 129°; semicarbazone, P. F. 182-185°). — Cette cétone a été obtenue avec un rendement presque théorique par oxydation du *cis-β-décalol* (\*) en solution dans l'acide acétique au moyen de l'acide chromique (5).

Afin de purifier la cétone obtenue, j'ai préparé son dérivé bisulfite qui a été lavé à l'alcool puis à l'éther. Le dérivé bisulfite a été ensuite décomposé par action d'un excès d'une solution aqueuse de NaOH à 15 0/0 et la *cis-β-décalone* a été extraite à l'éther.

2° *Trans-β-décalone* (Eb<sub>16</sub> : 121°; semicarbazone, P. F. instantané 228-230°). — Préparée, comme son isomère *cis*, par oxydation du

(\*) Je tiens à remercier M. le Chanoine L. PALFRAY d'avoir eu l'extrême obligeance de mettre à ma disposition les décalols.

décàlòl correspondant en solution dans l'acide acétique au moyen de l'acide chromique, cette cétone a été obtenue avec un rendement presque quantitatif. Elle a été également purifiée en la régénérant de sa combinaison bisulfite.

3° *Cis- $\alpha$ -décàlone* (Eb<sub>22</sub> : 117° ; semicarbazone, P. F. instantané 230-234°). — Obtenue, comme les  $\beta$ -décàlones, par oxydation chromique en milieu acétique du *cis- $\alpha$ -décàlòl*, cette cétone a été purifiée comme les  $\beta$ -décàlones.

4° *Trans- $\alpha$ -décàlone* (Eb<sub>16</sub> : 112° ; Eb<sub>760</sub> : 233° ; P. F. 33° ; semicarbazone P. F. instantané 270°). — La *trans- $\alpha$ -décàlone* a été obtenue (3) à partir de la *cis- $\alpha$ -décàlone* par le mode opératoire suivant : la *cis- $\alpha$ -décàlone* (30 g.) est chauffée pendant plusieurs heures (12 h.) avec une solution hydroalcoolique concentrée de NaOH (110 g. de NaOH, 110 cm<sup>3</sup> d'eau, 230 cm<sup>3</sup> d'alcool à 95°). Contrairement à ce qu'indique Hückel (6) le composé obtenu par ce traitement n'est pas la *trans- $\alpha$ -décàlone*, il ne donne pas de semicarbazone tandis que la cétone cherchée en fournit une très facilement. Ce produit, traité ultérieurement, en solution acétique, par de l'acide chromique donne la *trans- $\alpha$ -décàlone*. Pour réaliser cette oxydation, la solution concentrée d'acide chromique est ajoutée très lentement à la solution acétique du produit à oxyder, tout en refroidissant. Après un chauffage modéré (1/2 h.), on ajoute beaucoup d'eau et on épuise au benzène.

La *trans- $\alpha$ -décàlone* est transformée en sa combinaison bisulfite ; ce dérivé bisulfite après avoir été lavé à l'alcool et à l'éther est décomposé comme précédemment. Le produit ainsi obtenu se prend alors en masse et fond très exactement à 33°, ce qui montre qu'on est en présence de la *trans- $\alpha$ -décàlone* à l'état très pur.

*Remarque* : Il est à noter que je n'ai pas pu obtenir la transformation de la *cis- $\alpha$ -décàlone* en *trans- $\alpha$ -décàlone* par simple distillation à la pression ordinaire comme l'indique Hückel (6). En effet, la *cis- $\alpha$ -décàlone* soumise à des distillations répétées à la pression ordinaire n'a subi aucune modification de ses constantes physiques et en particulier de son spectre Raman, critère qui est, comme nous l'avons vu précédemment, extrêmement sensible.

5° *Cyclohexyl-propyl-cétone* (Eb<sub>21</sub> : 103° ; semicarbazone, P. F. 151°). — Cette cétone a été obtenue avec un assez bon rendement en condensant le cyanure de propyle (1 mol.) avec le bromure de cyclohexylmagnésium (1,5 mol.) suivant la technique habituelle. Le produit de condensation obtenu a été décomposé par un mélange réfrigérant (glace + ClNH<sub>4</sub>). Le résidu de l'extraction étherée a été chauffé au B.-M. avec de l'acide chlorhydrique au 1/3 jusqu'à ce que la couche cétonique n'augmentât plus.

La cétone ainsi obtenue a été purifiée par distillation sous pression réduite. C'est un liquide incolore, d'une odeur fruitée très agréable ; il bout à 103° sous 21 mm.

La semicarbazone a été préparée en traitant la cétone par un excès de chlorhydrate de semicarbazide en présence d'acétate de

sodium en milieu hydroalcoolique : purifiée par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'eau, elle fond à 151°.

*Analyse.* — (Dumas).  $C_{11}H_{21}ON_3$ . — Calculé : 19,95. — Trouvé : 19,83.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, 204, 1721 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, 7, 894.
- (2) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 55.
- (3) M<sup>lle</sup> D. BIQUARD, *C. R., Ac. Sc.*, 1938, 207, 1415.
- (4) KAHOVEC et MARDASCHEW, *Z. Elec.*, 1937, 43, 288.
- (5) TUDOR et VOORL, *J. Chem. Soc. London*, 1934, p. 1250.
- (6) HÜCKEL, *Lieb. Ann.*, 1925, 441, 23.

(Laboratoire de Chimie organique à la Sorbonne.)

---

#### BIBLIOGRAPHIE

---

**Le bois carburant.** Appendice au livre : *La distillation du bois*, par G. DUPONT, professeur à la Sorbonne, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1941. 1 vol., 110 pages, 29 figures.

L'utilisation du bois comme carburant est un des sujets de grande actualité imposé par la pénurie de combustibles liquides et la nécessité absolue de faire appel à des carburants de remplacement. Il est donc inutile de souligner l'intérêt que pouvait présenter un ouvrage faisant le point sur cette question à un moment où les problèmes des transports et de l'énergie sont des facteurs essentiels de l'activité économique du pays.

Les possibilités de la forêt française n'étant pas illimitées, il était au surplus, nécessaire qu'un spécialiste discutât les divers modes de traitements et d'utilisation du bois comme carburant afin d'en tirer le meilleur rendement et de ne pas gaspiller une sonree d'énergie, comme cela est à craindre quand la nécessité oblige à des réalisations rapides.

C'est pour ces raisons qu'il convient de féliciter M. le P<sup>r</sup> Dupont, ancien directeur de l'Institut du Pin, d'avoir tenu à compléter son livre sur la Distillation du Bois par un appendice traitant plus particulièrement du problème du bois carburant. M. G. Dupont a réussi à donner en une centaine de pages un aperçu complet de la question susceptible d'orienter les producteurs et les utilisateurs vers les solutions les plus rationnelles.

Le livre débute par un exposé général sur la forêt française et ses conditions d'exploitation. Le second chapitre est consacré à la



préparation du bois de feu en forêt et au découpage en forêt, solution qui présente de multiples avantages. Dans le troisième chapitre l'auteur rappelle les généralités sur la distillation et la torréfaction du bois. Le chapitre IV traite de la carbonisation du bois en forêt par combustion partielle et par distillation en vase clos dans des appareils mobiles ou semi-mobiles avec discussion des conditions d'utilisation. Un sous-chapitre est consacré à l'agglomération du charbon de bois.

Le chapitre V, le plus important, étudie la gazéification du bois et du charbon de bois. Après une introduction sur le pouvoir calorifique et la combustion du bois et du charbon de bois, M. G. Dupont expose la théorie de la gazéification du carbone pur, du charbon de bois et du bois ; il discute les avantages et les inconvénients respectifs du bois et du charbon de bois pour l'emploi au gazogène et souligne que la solution économique de l'avenir est l'emploi en gazogène du bois séché et torréfié à 250-275°. Cette torréfaction facile à exécuter en forêt ou sur le véhicule lui-même évite le grave gaspillage d'énergie résultant de la fabrication du charbon de bois et réduit les opérations d'épuration des gaz obtenus avec le bois brut.

L'auteur examine ensuite la question du gaz à l'eau de bois et passe à la description des principaux types de gazogènes à charbon de bois et à bois et des dispositifs de refroidissement et d'épuration des gaz.

Le dernier chapitre est consacré à l'emploi du gaz de forêt dans le chauffage et l'éclairage et à l'utilisation possible du gaz de bois comprimé dans les moteurs à explosion, en particulier après relèvement de son pouvoir calorifique par éthanisation,

Il n'est pas douteux que ce petit livre, de lecture très aisée et fortement documenté, intéressera non seulement les ingénieurs et les usagers mais aussi tous ceux dont l'attention est retenue par les possibilités trop méconnues et bien peu exploitées de notre sol métropolitain.

G. C.

**Schöpferkräfte der Chemie** ; par REITZ A., 1 vol. in-8°, 417 p., lig.. Alemannen Verlag, Stuttgart, 1939, rel. toile : 8,50 rmk.

« Forces créatrices de la Chimie », tel est le titre de cet ouvrage, bien présenté, doté de multiples illustrations, complété par de nombreuses statistiques économiques (50 pages) et par une liste chronologique des découvertes dans le domaine de la chimie depuis 4000 ans avant Jésus-Christ liste qui n'exige pas moins de 40 pages, l'auteur montre tout ce que l'on doit à la chimie, science de la matière, et au chimiste, qui, continuation de l'alchimiste et nouveau magicien des temps modernes, est, dans tous les domaines économiques, un créateur de richesses.

Ces pages de vulgarisation bien comprise, à la lecture desquelles l'action essentielle du processus chimique, aussi bien dans les phénomènes de la nature que dans les activités humaines les plus diverses, sont en réalité écrites à la gloire de la chimie allemande et ont certainement pour objet de montrer le rôle particulièrement

important que joue le chimiste allemand dans le combat économique que livre l'Allemagne depuis longtemps déjà, mais plus particulièrement depuis qu'elle s'est engagée dans la politique de l'autarcie.

**Mnaaaalyae, Théorie und Praxio der blaaaiochen und der elektrochomiachen Titrierverfahren**; par JANDER G. et JAHR K. F. 2 Aufl. 2 vol. in-8°, 140 p., 18 fig., et 139 p., 24 fig., Walter de Gruyter und C<sup>o</sup>., édit., Berlin, 1940, chaque vol. rel-toile, 1,62 rmk.

La collection « Göschen » nous présente, en deux volumes, un ouvrage consacré à l'analyse quantitative volumétrique, et aux procédés d'analyse électrochimiques : conductométrique, potentiométrie, etc.

Les notions et principes théoriques y sont nombreux, toujours simplement exposés et destinés à faire comprendre les méthodes décrites. Le premier volume contient des considérations générales, l'exposé des procédés d'analyse par oxydation ou réduction, puis par neutralisation ; le second volume renferme les parties consacrées à l'acidimétrie et à l'alcalimétrie, aux analyses par précipitation, aux analyses électrochimiques.

Les exemples pratiques sont toujours détaillés avec le maximum de soin, en sorte que le lecteur puisse reproduire immédiatement un mode opératoire ; en outre la composition des réactifs ou des indicateurs colorés figure dans le texte toutes les fois qu'il y a lieu.

Il est impossible de donner ici l'énumération des dosages décrits. Si les dosages usuels y figurent en totalité, un certain nombre de méthodes moins courantes sont également mentionnées et contribuent à donner à ces deux petits volumes le caractère d'un ouvrage complet. Signalons d'ailleurs l'importance de la partie bibliographique.

La présentation des ouvrages de la collection « Göschen » est, comme toujours, excellente et ces petits livres renferment parfois plus de substance que beaucoup de gros manuels. Les rédacteurs de ce traité d'analyse sont des spécialistes dont la signature représente la meilleure garantie.

Y. C.

**Les Parfums naturels : essences concrètes, réaloidea, huiles et pommades** : par Y. R. NAVES et G. MAZUYER, 1 vol. 165 × 201, 398 p., édit. : Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris, 1939.

Comme l'indique le sous-titre de cet ouvrage explicité dans une courte introduction très claire, les auteurs entendent réserver le nom de *Parfums naturels* aux produits obtenus par les procédés de dissolution. On en exclura donc les huiles essentielles ou plus simplement essences, termes acceptés partout et par tous pour désigner les substances odorantes extraites par entraînement à la vapeur d'eau.

Le sujet ainsi délimité est issu de l'heureuse collaboration « d'un

chimiste averti et d'un habile parfumeur, tons deux techniciens connus et estimés de l'art d'étudier, d'extraire et de composer les parfums » (préface de H. Gault). C'est une entreprise hardie, nouvelle : les traités généraux ne l'ont exposé que d'une manière fragmentaire, plus ou moins voisine de la réalité.

Après un intéressant abrégé de l'histoire des parfums naturels, depuis les civilisations anciennes jusqu'à nos jours, le lecteur trouvera les détails souhaités sur les procédés modernes des fabrications, certains calqués sur les pratiques de l'antiquité ou du moyen âge : matières premières et dissolvants, extraction, concentration des solutions et obtention des essences concrètes ou des résinoides ; préparation des pommades et huiles aux fleurs par enfleurage ou par digestion ; extractions respectives des essences absolues à partir des concrètes et des concentrés de pommades à partir des produits d'enfleurage ou de digestion ; la décoloration des substances finalement préparées ; la séparation des fractions odorantes.

La partie suivante est consacrée à la composition chimique et à l'examen analytique, certes délicat mais jusqu'alors souvent négligé des différentes classes de produits ainsi obtenus et livrés dans le commerce.

L'autre moitié du livre est une étude monographique des parfums naturels, étude contenant nombre de données numériques inédites ; les auteurs comptent la développer par la suite au fur et à mesure de l'extension nécessaire des recherches dans ce domaine : le guide tracé dans la partie précédente permettra certainement de multiplier les observations qui s'avèrent indispensables.

Chaque chapitre comporte des références bibliographiques soigneusement établies et répertoriées. Présentation impeccable agrémentée par quelques planches hors-texte représentant l'appareillage ou les ateliers dans lesquels sont effectuées les opérations décrites et sommairement rappelées plus haut.

Il va de soi que l'ouvrage doit prendre place au laboratoire et à l'usine, dans la recherche scientifique comme dans l'application, dès qu'on touche au domaine des matières odorantes. R. D.

**Les travaux récents d'analyse et de synthèse organiques et la chimie des parfums de 1935 à 1938 ;** par H. et S. SABBETAY, 1 vol. 160 × 235, 821 p., édit. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris, 1941.

Voici un livre bien attachant pour les organiciens même non spécialisés dans l'industrie des parfums. Son contenu est en effet plus prometteur que son titre : sur le désir exprimé par les techniciens de la parfumerie, les auteurs ont largement exploré maints chapitres de la chimie organique dont les progrès peuvent heureusement influencer le développement, le perfectionnement de l'industrie des substances odorantes.

La première partie est consacrée aux *Grands travaux d'analyse et de synthèse* ; cette « rétrospective » est une collection de petites mises au point, élaborée après assimilation d'un peu plus de deux cents mémoires fondamentaux. Persuadé que chaque organicien

sera intéressé par bon nombre de ces exposés didactiques, par ailleurs de lecture facile et attrayante, nous en indiquons ci-après les sujets : la jasmone, ses dérivés, ses satellites ; les nouveaux réactifs des groupements carbonyle et hydroxyle ; l'*ar*-turmérone de l'essence de curcuma ; synthèse du menthofurane ; une chimie qui s'éveille lentement : la chimie de l'azote ; éthers naturels de phénols avec des alcools prénologues ; variations de l'odeur en série lactonique ; synthèse du *cis*- $\beta$ . $\gamma$ -hexénol (hexénol naturel) : les coumarines naturelles ; cédrène et cédrool ; santalols et lancéols ; les azulènes ; le problème rhodinol-citronellol ; la triple liaison ; tendance à la cyclisation des composés acycliques ; cypérone et érémo-philone ; synthèse du safranal ; synthèse de la tétrahydro-artémisiacétone ; la chimie des corps à odeur de violette ; déhydrocitral, farnésal, déhydrogéraniol, farnésinol ; synthèse d'aldéhydes  $\alpha$ . $\beta$ -éthyléniques ; la chimie des corps à odeur musquée.

Sont ensuite exposés : les *produits odorants naturels* (essences, parfums d'extraction ou d'enfleurage, baumes, gommes, résines, drogues, cires, etc.) ; la ténacité, la fixation, le vieillissement des parfums, les tentatives faites pour percer « le mystère de l'odeur » et pour mettre en évidence des relations entre l'odeur et la constitution chimique ; les progrès de la *cosmétique*, cette « thérapeutique de la laideur humaine » (matières premières, emploi des stérols, vitamines, hormones, antiseptiques, désinfectants, stabilisants des matières grasses, produits fabriqués, savons, détersifs, mouillants, émulsionnants).

Une partie importante du livre est une monographie des *parfums synthétiques* tracée d'après l'ordre habituel d'exposé des groupements fonctionnels ; 327 pages comprenant près de trois mille renvois bibliographiques. Un chapitre sur les *nouvelles méthodes de travail* contient de précieuses indications sur la distillation moléculaire, l'hydrogénation, les catalyseurs, les méthodes récentes de réduction, d'oxydation, de déshydratation, etc. Les *méthodes analytiques* récentes aussi bien physiques que chimiques font l'objet d'un compendium dont tous les laboratoires de chimie organique pourront faire leur profit. La *bibliothèque* de ces établissements pourra également s'enrichir de livres choisis dans la liste (alphabétique d'après les auteurs de ceux-ci) dressée à la fin de l'ouvrage et se rapportant à la période envisagée 1935-1938 : enfin, prend place l'imposant répertoire des 5006 *références bibliographiques*.

Nul doute que le travail si dense de M. et M<sup>me</sup> Sabetay tombe sous les yeux des chefs de l'industrie des parfums. Il aidera à faire saisir la nécessité d'entretenir des laboratoires, de subventionner des recherches comme dans toutes les autres disciplines industrielles, sous peine de stagnation ou de régression. Dès leur introduction, les auteurs jettent un courageux S. O. S. à propos de la fermeture de nombreux organismes de recherches dans le traitement, la fabrication des produits odorants ; nous nous associons avec foi à leur souhait d'un « revirement indispensable » ; dans l'éventualité contraire, la parfumerie française perdrait « sinon matériellement, du moins moralement, sa prépondérance d'antan ». Mais nous voulons être optimistes à cet égard, tout en félicitant nos deux fidèles colla-

borateurs de notre *Bulletin* d'avoir fourni à l'industrie des parfums et à la recherche organique en général un aussi riche matériel bibliographique moderne en langue française. R. D.

**Le papier**; par R. ESCOURROU, 1 vol. 110 × 170, 220 p., 13 fig., Collection Armand Colin, 103, boulevard Saint-Michel, Paris (5°), 1941; broché 19 fr. 50, relié 22 fr. 25.

Pour dresser un tableau très vivant et très fidèle de la papeterie — vulgariser sans abaisser est, je crois, la devise de cette excellente collection — nul n'était mieux qualifié que M. Escourrou, Docteur ès sciences, ancien Ingénieur aux Papeteries Navarre. Chargé du cours sur la technologie du papier à l'Ecole supérieure du bois à Paris.

Le livre comprend tout d'abord une étude des matières premières cellulosiques et des propriétés générales de la cellulose. La fabrication des pâtes à papier est alors décrite: pâtes mécaniques et pâtes chimiques dans lesquelles la désincrustation c'est-à-dire l'élimination des constituants non-cellulosiques est pratiquée au moyen de divers réactifs: bisulfite de calcium, soude caustique, sulfure de sodium etc. On aborde ensuite la fabrication du papier lui-même: la préparation des fibres à feutrer et parfois à encoller, à colorer ou à charger, puis la formation de la feuille et son façonnage. L'auteur nous fait connaître enfin les différentes sortes de papier, leurs formats, leurs caractéristiques et il termine par un double aperçu économique sur l'industrie des pâtes et celle du papier tant en France qu'à l'étranger.

Le chimiste tiendra en outre d'un praticien expert, les méthodes analytiques pour la détermination des constituants du bois (lignine, cellulose), pour l'examen des pâtes (humidité, cendres, indice de cuivre,  $\alpha$ -cellulose, résines, gommes, indice de lignine, indice de chlore, etc.), pour les essais des papiers: essais chimiques (humidité, charges, encollages) et déterminations physiques les plus importantes (une douzaine). R. D.

**La combustion et les combustibles**; par P. VEROLA, 1 vol. 110 × 170, 222 p., 22 fig., Collection Armand Colin, 103, boulevard Saint-Michel, Paris (5°), 1941; broché 19 fr. 50, relié 22 fr. 25,

A côté des ouvrages complets à la disposition des spécialistes, il était bon que l'industriel, l'étudiant et même l'homme cultivé pussent disposer d'un résumé précis de ce vaste problème dont dépend notre vie matérielle. Le livre de M. Vérola, Ingénieur en chef des Poudres, répond à ce but. Et il suffit de citer les titres des chapitres pour montrer que les questions les plus diverses et les plus récentes touchant la combustion ont été abordées.

I. La combustion source d'énergie; matières premières de la combustion: combustibles naturels, artificiels et de synthèse. II. Les éléments actifs de la combustion; réactions de combustion; impuretés des combustibles; pouvoirs calorifiques des combustibles; températures de combustion; contrôle. III. Les combustibles

solides, leur préparation industrielle. IV. Combustion industrielle. V. Les différents procédés de liquéfaction et de gazéification du carbone. VI. Gaz et sous-produits de la distillation de la bouille. Distillation à basse température. VII. Gazéification du carbone par combustion ménagée. Eléments constitutifs et fonctionnement des gazogènes. Hauts fourneaux. VIII. Constituants du pétrole brut; fractionnement. Dégazolinage des gaz naturels; purification des produits. Cracking. Gaz butane et propane. IX. La combustion dans les moteurs. Moteur à explosion. Moteur à combustion interne. X. Les carburants de remplacement. Le carburant national. Synthèse des cétones par fermentation. R. D.

**Veröffentlichungen aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatsforschung in Berlin-Dahlem; par W. EITEL, 10. Band, 1 vol. 21 × 30, 177 p., fig., Friedr. Vieweg und Sohn, édit., Brunswick, 1940, br. 11,65 rmk.**

Cette luxueuse publication est une réimpression de travaux parus entre 1938 et 1940. Les recherches se partagent trois domaines. 1° Ciments : Problème de l'hydratation de quelques clinkers et recherches systématiques sur l'influence des minéralisateurs lors de la formation des silicates.

2° Verres : Verres colorés et problèmes électrochimiques.

3° Céramique : Expériences relatives aux particules les plus fines des argiles et solution du problème concernant la phase mélastable du kaolin déshydraté.

Parmi les dix-sept mémoires publiés, il y en a huit qui utilisent le microscope électronique (supermicroscope), Ce nouvel instrument a permis d'élucider des problèmes jusqu'ici insolubles, et on peut en attendre de nouveaux progrès.

---

## ERRATA

Page 755, *lire* :  $\alpha = P(\sigma_{12})^2 \sqrt{8\pi R \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$

Page 757, 17<sup>e</sup> ligne, *lire* : " inélastique ".

JE

Page 768, *lire* :  $PZ = f(\Delta S) = \alpha_1 \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}$

Page 788, *lire* :  $\frac{k_2}{k_3} \frac{1}{c} + 1 = \frac{1}{\Phi}$ .

Page 789, *lire au 2<sup>e</sup>* :  $(v_1 < v)$ .

Page 793, avant dernière ligne, *lire* : "  $10^{-10}$  secondes ".

Page 796, *lire* :  $V = - \frac{dc}{dt} = KC^n$ .

Monsieur le Président,  
Messieurs,

Je tiens tout d'abord à remercier les Conseils de la Société de Chimie physique et le Conseil de la Société chimique de France, qui m'ont fait le grand honneur de me donner l'occasion de présenter devant elles un aspect actuel de la cinétique chimique. C'est une tâche assez complexe, portant sur un sujet en pleine évolution, dans laquelle j'ai été grandement aidé par de nombreux ouvrages, en particulier de MM. Letort, Guéron, Lalande (1) ainsi que par le livre de base de Kassel (2). Nous avons surtout voulu présenter une vue d'ensemble d'ailleurs simplifiée d'une science extraordinairement vivante qui suscite actuellement à l'étranger, et particulièrement aux Etats-Unis, la parution d'innombrables travaux.

Alors que la Thermodynamique peut être définie comme l'ensemble des lois déterminant les échanges globaux d'énergie entre l'état initial et l'état final sans s'occuper du chemin parcouru, la cinétique, ou plus exactement la dynamique chimique, peut être définie comme l'ensemble des théories cherchant à déterminer la nature de ce chemin qui est évidemment fonction de la structure de la matière. A ce titre, elle a pu être définie comme la chimie des corps intermédiaires, des corps instables. Elle ramène à son échelle exacte, l'échelle moléculaire, l'acte chimique dont elle cherche à dissocier le mécanisme dans ses phases les plus intimes. Elle introduit en chimie le facteur temps, c'est-à-dire la vitesse d'une réaction et discrimine la nature des énergies mise en jeu. Elle représente la transition entre la chimie expérimentale et la physique moléculaire. Ces aperçus montrent immédiatement une étendue tellement vaste du problème à résoudre et des solutions offertes que l'étude de la dynamique chimique se divise en deux parties :

1<sup>o</sup> L'étude du processus simple c'est-à-dire du phénomène chi-

mique élémentaire s'effectuant en un seul stade, procédant d'une seule interr réaction entre les molécules. Nous ne nous occuperons ici succinctement que de ce dernier en nous limitant à la phase homogène ;

2° L'étude du processus complexe, de beaucoup le plus général, qui se manifeste comme la somme d'un plus ou moins grand nombre de processus élémentaires. Ce sujet sera traité par M. Letort dans une seconde conférence.

### *Les origines de la cinétique chimique.*

Le but principal de la chimie, depuis ses origines, fut de constater le terme final d'une réaction et de dégager d'un amoncellement d'observations expérimentales les règles empiriques permettant de prévoir, jusqu'à un certain point, une possibilité de réaction aboutissant à un produit défini.

L'état initial et l'état final importaient seuls, sans que l'on songeât à se soucier des termes intermédiaires. Cet empirisme nécessaire sembla d'ailleurs bientôt insuffisant, et il parut assez rapidement qu'il fallait donner à la chimie, non seulement des règles empiriques, mais des lois basées sur l'énergétique ; faire entrer tous ces phénomènes dans le cadre de la thermodynamique générale ; ce fut le grand effort de la thermodynamique d'hier de « mathématiser » cette science si purement expérimentale qu'est la chimie. En bref, la thermodynamique chimique eut pour but d'expliquer un fait chimique par les lois physiques globales des échanges d'énergie. Nernst et Van't Hoff personnifient cet admirable effort. Cependant la chimie restait purement statique. La thermodynamique nous donnait des échanges globaux d'énergie sans préciser le détail. Elle ne mettait point en évidence le facteur temps, ce qui est assez normal si l'on considère que les premiers travaux eurent lieu en chimie minérale où ce facteur est très dissimulé, les réactions étant en général instantanées. L'abord de la chimie organique révéla très tôt, dans une réaction, l'importance de la durée, mais la cinétique fut longtemps considérée, par de nombreux chercheurs, peu intéressante par son imprécision, sa reproductibilité délicate, la grande part de théorie qui y entre actuellement, ainsi que la trop grande imagination qui peut intervenir dans l'établissement des schémas ; enfin il faut le dire, par le peu d'intérêt pratique qui semblait s'attacher à ces recherches. La question a maintenant complètement changé de face, et l'élucidation de l'acte chimique élémentaire paraît de beaucoup le fait le plus intéressant, tant au point de vue théorique que pratique (1). Cependant, si l'évolution d'une réaction en fonction du temps est restée

(1) C'est pour une grande part à l'étroite union entre la recherche et l'industrie et aux problèmes suggérés par le cracking des pétroles, que l'on doit l'essor prodigieux des études de cinétique aux Etats-Unis. Citons aussi les réactions d'explosion, la catalyse et en particulier l'effet antioxygène qui se fondent sur des mesures de vitesse.



longtemps un problème dont on s'occupait peu, il importe de remarquer que la notion de durée est relativement ancienne. Déjà Wenzel, en 1777, avait étudié une vitesse de dissolution ; Wilhelmy en 1850 avait trouvé que les deux facteurs importants, concentration et température modifient la vitesse ; plus près de nous, Berthelot et Pean de Saint Gilles étudièrent l'estérification et la saponification. Van't Hoff et Arrhénius (3) (4) établirent les premiers fondements théoriques ; les bases données par ces auteurs dirigèrent longtemps la théorie de la cinétique chimique. Nous les étudierons dans le cours de ce travail. A un point de vue plus conforme aux idées de la chimie expérimentale, l'apparition du facteur temps soulevait la question d'élucider les différents états du milieu en évolution. Nous faisons un nouveau pas dans l'explication du processus chimique, nous assistons aux transformations successives d'un milieu, à sa vie ; nous étudions ce que l'on appelle maintenant la marche d'une réaction, justifiée expérimentalement par l'isolement de différents corps, instables dans les conditions de milieu, mais étant des individus chimiques pouvant être stabilisés, répondant aux conditions de la chimie classique. Si, comme on l'a comparé de façon imagée la chimie statique est de l'anatomie chimique et la cinétique chimique de la physiologie chimique, l'étude de la marche de la réaction devient semblable à de l'embryologie.

En fait, si l'élucidation de ce processus marque un effort vers l'explication du mécanisme intime et dissocie le phénomène global en réactions plus simples, il est encore loin de compte dans l'explication de l'acte chimique essentiel.

Si l'anatomie dans l'étude des formes ne peut déceler le mystère de la vie, si le physiologiste dans le mouvement des organes ne soupçonne pas la nature des phénomènes chimiques de la cellule, de même jusqu'à présent, le chimiste ne soupçonne pas encore le véritable acte réactionnel. Il faut attendre l'introduction de la notion d'atomes et de molécules et, depuis la radioactivité, la connaissance de leur constitution, pour que la chimie physique, arrivant enfin sur son véritable terrain, délaisse l'étude des effets, pour atteindre la cause profonde, le mécanisme chimique vrai à son échelle exacte, l'échelle moléculaire. D'une part, grâce à la connaissance des états fondamentaux de la molécule par les méthodes spectroscopiques, on déterminera, en chimie statique, les différents équilibres, d'autre part l'étude des variations intramoléculaires au cours de la réaction constitue le problème actuel et l'avenir de la chimie physique moderne. Désormais, celle-ci connaissant la structure de l'unité réactionnelle, va pouvoir chercher à expliquer l'acte chimique élémentaire et ramener à une étude extra et intramoléculaire l'ensemble des phénomènes. Déjà le principe du calcul, *a priori*, du calcul « absolu », des énergie d'activation et des vitesses de réaction est connu.

Mais, si la cinétique chimique nous explique le mécanisme moléculaire de l'acte chimique élémentaire, elle doit aussi rendre compte de la succession de ces phénomènes élémentaires dont la somme nous donne l'acte global déterminé par la chimie et la

thermodynamique classique. C'est le sujet de la seconde conférence.

En résumé l'effort principal de la chimie physique moderne est d'élucider l'acte chimique par l'étude de l'évolution des phénomènes entre molécules et à l'intérieur de ces molécules, et de les prévoir par le calcul à partir des données fondamentales fournies par la spectroscopie. Le temps devient alors un facteur essentiel, les états initiaux et finaux des cas particuliers, fixés dans la vie d'un mécanisme. D'un point de vue un peu différent, on peut dire qu'elle revient, à l'encontre de la chimie classique, à l'étude de différents produits éminemment instables que l'on appelle termes intermédiaires s'ils sont isolables, ne fut-ce que peu de temps, mais qu'il est préférable de nommer plus exactement : *Stades énergétiques élémentaires successifs*.

Au point de vue théorique cette science se révèle à l'heure actuelle d'un intérêt de première importance puisqu'elle semble devoir être le mode d'introduction dans cette science si purement empirique qu'est la chimie, des théories physiques modernes dont le développement est si prodigieux de rapidité et d'importance. A ce titre, la cinétique chimique théorique devient la véritable chimie mathématique, dont, en 1923, Sommerfeld (5) pouvait dire qu'elle était presque encore à créer. Si malgré les immenses difficultés qui l'attendent, la cinétique arrive à satisfaire au programme qu'elle s'est tracé et dont le résultat principal est d'asseoir la chimie sur des bases rationnelles, elle deviendra sans conteste avec la physique théorique actuelle, la Science maîtresse par excellence. Elle aura la chance de pouvoir bénéficier de l'immense bagage expérimental que lui apporte la chimie classique. Elle doit lui inspirer de nouvelles recherches.

### *Les tendances actuelles de la cinétique.*

Actuellement, se manifestent deux tendances principales. La théorie cinétique, durant la période « brownienne » avait remporté de tels succès et manifesté dans l'explication des différents phénomènes physiques un caractère si rationnel et si général, qu'il était naturel autant que séduisant de l'appliquer aux phénomènes chimiques et d'admettre, en particulier, pour expliquer la vitesse de réaction, que leur processus s'effectuerait à la suite d'un choc entre les molécules des corps réagissants. La vitesse de la réaction, étant fonction des différents facteurs pouvant influencer sur leur rencontre, celle-ci se produisant au hasard, sera fonction de la grandeur de la probabilité de collision. Mais il apparut bientôt que les lois cinétiques s'appliquant aux manifestations de la chimie classique ne sont point caractéristiques de la nature d'un mécanisme intime dont elles ne traduisent qu'une manifestation statistique. En un mot, elles nous montrent sa répartition, mais non point sa modalité propre, qui ne peut être décelée que par des méthodes physiques spécifiques. En conséquence, des hypothèses très différentes pourraient être admises quant au mécanisme élémentaire, et qui

toutes pourront rendre compte correctement d'une manifestation statistique. Nous en verrons un exemple plus loin dans l'hypothèse d'Arrhénius et l'hypothèse actuelle de l'activation par collision.

Nous devons donc distinguer, en cinétique, dans l'étude d'un processus simple, deux catégories de résultats expérimentaux :

1° Ceux qui sont pour la plus grande part fonction de la répartition d'un phénomène de base, dans un ensemble élevé de particules (résultat statistique (1)).

2° Ceux qui sont spécifiques de ce phénomène de base de l'acte chimique élémentaire lui-même (2).

C'est par suite de cette insuffisance de la théorie cinétique pure que la dynamique chimique récente marque un retour vers l'esprit de la thermodynamique statique et ramène l'étude théorique et expérimentale de l'acte chimique à l'étude d'une évolution énergétique d'un système thermodynamiquement isolé, si bien que les théories quantiques appliquées à la chimie, par exemple, peuvent former un chapitre de la thermodynamique chimique. La dynamique chimique actuelle résulte donc de l'union de deux tendances :

1° La tendance cinétique proprement dite au sens habituel du terme intervenant dans l'évaluation du nombre des collisions. Elle explique l'apport possible à une molécule d'une énergie supplémentaire sous forme d'énergie cinétique susceptible de modifier son état interne ; mais dès ce pas franchi, l'étude devient presque exclusivement statique, la cinétique n'intervient plus que pour rendre compte de l'action possible d'un choc d'une molécule étrangère sur notre système en évolution.

2° La dynamique cherchant à expliquer l'interréaction proprement dite entre les molécules, à son échelle exacte, l'échelle moléculaire.

Tout le problème de la théorie cinétique du mécanisme chimique revient donc à évaluer la fréquence des chocs, leur nature mécanique, leur qualité énergétique et les conséquences qui en résultent.

La fréquence de chocs sera évaluée par la théorie cinétique, leur nature mécanique sera, outre des conditions mécaniques générales, fonction de la structure externe des molécules ; leurs qualités énergétiques fonction de l'énergie cinétique et des différentes formes que peut prendre l'énergie à l'intérieur d'une molécule, c'est-à-dire des variations dans l'état vibratoire des atomes et des états électroniques à l'intérieur de ces atomes.

Au total, la théorie cinétique générale, raisonnant sur des corpuscules de forme sphérique idéale nous donnera une vue d'en-

(1) Il suffit de citer les lois formelles de désintégration des substances radioactives qui sont exactement les mêmes que les lois d'évolution des réactions de premier ordre, et dont le mécanisme intime et entièrement différent. Un autre exemple de manifestation spécifique est la longueur d'onde d'une radiation émise par une molécule qui se désactive, par exemple les positions des raies Stokes et anti-Stokes de l'effet Raman, la manifestation statistique étant l'intensité de cette radiation, par exemple la différence d'intensité de ces deux séries de raies.

(2) Cela ne veut pas dire que ce résultat n'est pas lui-même une expression statistique de manifestations intra-atomiques plus fines.

semble, dégrossira la représentation mathématique des phénomènes, mais cette conception trop abstraite traitant la question d'un point de vue trop simpliste doit être affinée par la considération de l'aspect plus probable de la molécule réelle, assez hétérogène de forme compliquée, ou seule une zone sensible, une localisation énergétique peut intervenir, et fait succéder à la conception grossière d'une particule dont les propriétés extérieures sont partout identiques, la notion d'une localisation spécifique de l'énergie. Puis c'est le facteur stérique restreignant encore la généralité des règles de la cinétique pure.

Dans la suite de cet exposé nous allons suivre la vie d'une molécule pendant une réaction, nous étudierons les théories proposées pour élucider le mécanisme de base, délaissant sa répartition qui ne prend une importance fondamentale que dans le processus complexe.

### I. L'ACTIVATION.

*La théorie d'Arrhénius.* — La vérification difficile d'une hypothèse portant sur le mécanisme lui-même nous est montrée par l'exemple de la célèbre théorie d'Arrhénius, émise pour expliquer le désaccord existant entre la vitesse expérimentale et la vitesse calculée en admettant que tous les chocs donnent lieu à la réaction, cette dernière étant beaucoup plus élevée. Arrhénius a abouti à la notion de molécules « actives » possédant, par définition, une énergie supérieure à une énergie donnée appelée « énergie critique d'activation ». La vitesse de la réaction étant proportionnelle à la concentration en molécules actives. L'énergie calorifique fournie au milieu est absorbée par ces molécules privilégiées se transformant aussi en molécules actives.

Cette théorie se traduit pour la réaction :



par la formule bien connue

$$(2) \quad V = Me^{-\frac{E}{RT}}$$

$M$  est une constante dont nous expliciterons plus loin les termes ;  $e^{-\frac{E}{RT}}$  (où  $E$  est l'énergie d'activation,  $R$  la constante d'Avogadro et  $T$  la température absolue) peut être défini comme le rapport entre le nombre de molécules actives et le nombre de molécules normales.

Elle se démontre théoriquement, en admettant que la vitesse est fonction de la concentration en molécules actives suivant l'isochore de Van't Hoff, que celles-ci sont en équilibre avec les molécules normales, et en appliquant à cet équilibre la relation de Gibbs-Van't Hoff.

D'après l'isochore de Van't Hoff nous avons pour la réaction (1)

$$V = K |A|^m |B|^n \dots$$

$|A|$  et  $|B|$  étant les concentrations en molécules normales.

Posons qu'il y a équilibre entre les molécules normales et les molécules actives, en appelant  $|A'|$  et  $|B'|$  les concentrations de ces dernières.

$$\begin{aligned}|A'| &= \alpha |A| \\ |B'| &= \beta |B|\end{aligned}$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant les constantes d'équilibre, nous avons :

$$\begin{aligned}V &= f(|A'| \cdot |B'| \cdot \dots) = K \cdot |A'|^m \cdot |B'|^n \cdot \dots = K \alpha^m |A|^m \beta^n |B|^n \cdot \dots \\ &= K \alpha^m \beta^n \cdot \dots \cdot A^m \cdot B^n \cdot \dots\end{aligned}$$

appliquons la loi de Gibbs-Van't Hoff donnant la constante d'équilibre à pression constante.

$\Phi_{\alpha_p}$  et  $\Phi_{\beta_p}$  étant les énergies nécessaires à transformer les molécules A et B respectivement en molécules actives A' et B'.

$$\frac{d \log \alpha}{dT} = - \frac{\Phi_{\alpha_p}}{RT^2} \quad \frac{d \log \beta}{dT} = - \frac{\Phi_{\beta_p}}{RT^2}$$

$$\alpha = M e^{-\frac{\Phi_{\alpha_p}}{RT}} \quad \beta = N e^{-\frac{\Phi_{\beta_p}}{RT}}$$

$$V = K M^m N^n \cdot \dots \cdot e^{\frac{\Sigma \Phi_p}{RT}} \cdot \dots \cdot |A'|^m |B'|^n \cdot \dots$$

$$\text{en posant } \Sigma \Phi_p = m \Phi_{\alpha_p} + n \Phi_{\beta_p} + \dots = E$$

$$V = K_1 e^{-\frac{E}{RT}}$$

On tire facilement de là, la valeur de la constante de vitesse.

$$K = \alpha e^{-E/RT} \quad \text{ou} \quad \text{Log } K = \text{Log } \alpha - E/RT$$

L'équation d'Arrhénius rend bien compte des variations de vitesse observées en fonction des variation de température.

Cependant cette théorie, bien que vérifiée par l'expérience et par la thermodynamique, ne satisfait pas l'esprit car elle admet implicitement qu'il y a transfert direct, de l'énergie calorifique fournie au système privilégié à certaines molécules, ce qui est en désaccord avec leur définition même, qui les admet identiques. *La théorie d'Arrhénius ne nous indique pas la façon dont se forme la molécule activée, elle nous montre simplement que ce mécanisme inconnu de base suit la loi statistique générale de Maxwell-Boltzmann (6) (7) qui se traduit mathématiquement par une expression analogue, comme nous allons le voir.*

### I. Théorie actuelle de l'activation par collision (8).

L'énergie calorifique fournie à un gaz par exemple se transforme en énergie cinétique moléculaire. Les chocs auront donc alors un bilan énergétique plus élevé. Lorsqu'une collision remplira par un hasard heureux certaines conditions que nous

allons étudier, il y aura transformation de cette énergie cinétique moléculaire, énergie externe si l'on peut s'exprimer ainsi, en énergie intramoléculaire, énergie interne, avec en plus transmission d'énergie interne d'une espèce de molécule à l'autre espèce (1); c'est cet apport d'énergie par collision qui va transformer une molécule normale en molécule activée lorsque cet apport dépassera une certaine valeur.

A l'heure actuelle, on admet l'existence de molécules actives, qui ne sont pas de véritables isomères des molécules normales, qui, se forment à la suite d'une collision possédant un bilan énergétique donné. Nous verrons que cette hypothèse aboutit à une formule voisine de celle d'Arrhénius. Il est admis que cette origine d'énergie supplémentaire, dans les réactions chimiques les plus répandues, est surtout cinétique. Nous verrons plus loin que l'activation peut être due à bien d'autres causes (activation par la lumière, par les rayons  $\alpha$ , les rayons cathodiques, les rayons X, etc.).

Mais le choc sera seulement susceptible d'être efficace, c'est-à-dire de donner lieu à l'acte chimique; car il ne suffit pas que la molécule soit activée, ou que le bilan de l'énergie totale dépasse un niveau déterminé, il faut encore certaines conditions transformant cette molécule « active » en molécule « réactive » donnant lieu réellement à l'acte chimique. Une molécule active n'est pas forcément réactive par suite :

1° Soit de facteurs internes inhérents à l'apparition d'une structure énergétique donnée conditionnant une désactivation spontanée sans dissociation, c'est-à-dire sans acte chimique proprement dit (facteur stérique interne).

2° Soit de facteurs externes, d'accidents, par exemple de désactivation forcée, par collision, avec une molécule étrangère quelconque.

Nous aboutissons alors à l'équation :

$$V = PZe^{-E/RT}$$

où :  $Z$  est le nombre total des chocs donné par la théorie cinétique.

$e^{-E/RT}$  le rendement de molécules normales en molécules actives.

$P$ , « la constante d'empêchement stérique, » englobant un très grand nombre de facteurs, et qui peut être définie comme le rendement de molécules actives en molécules réactives ou si l'on veut le rendement de chocs activant en chocs efficaces, c'est-à-dire en chocs suivis réellement de réaction.

Dans le cas le plus simple et si l'énergie d'activation est uniquement cinétique, le nombre  $n_c$  de molécules possédant à un instant déterminé, soit à elles seules, soit à deux dans le processus bimoléculaire, une énergie cinétique comprise entre  $E$  et  $E + dE$  est donnée par la loi de répartition extrêmement générale de Maxwell-Boltzmann.

(1) Ce qui se produit dans un choc inélastique où tous les vibrateurs prennent part au transfert.

$$n_c = \frac{n}{kT^{3/2}\sqrt{\pi}} \sqrt{E} e^{-E/RT} dE$$

$n$  = nb total de molécules.       $k$  = Cte de Boltzmann.  
 $T$  = température absolue.       $E$  = énergie d'activation.  
 $R$  = Cte d'Avogadro.

Nous voyons que la répartition énergétique se fera suivant une loi exponentielle de forme  $n_c = A e^{\frac{B}{T}}$ , d'analogie formelle avec la loi d'Arrhénius, mais qui représente un phénomène tout différent.

Mais la nature et l'effet d'une collision ne sont pas seulement fonction de l'énergie cinétique, mais aussi de l'état interne des molécules qui se choquent.

Nous savons que l'énergie globale d'un ensemble moléculaire est la somme :

- 1°) d'une énergie de translation (énergie cinétique)  $C$
- 2°) — — de rotation (rotation de la molécule)  $E_r$ ,
- 3°) — — de vibration atomique  $E_v$ ,
- 4°) — — électronique  $E_e$ .

Si  $U$  est l'énergie interne  $U = E_r + E_v + E_e$ .

En outre, l'énergie provenant de la position réciproque des atomes sera l'énergie potentielle  $\varphi$ ; on pourra donc écrire :

$$W = C + U + \varphi.$$

L'expérience a montré que la loi d'équipartition de l'énergie s'applique seulement suivant les termes de V. Henri (9) « à l'énergie cinétique des molécules et à l'énergie de rotation des particules formées d'un grand nombre de molécules. Elle ne s'applique ni à la rotation des molécules isolées, ni à la vibration des atomes dans les molécules, ni aux mouvements des électrons dans les atomes. Pour tous ces mouvements les échanges d'énergie se font d'une façon discontinue, par quanta ». C'est le résultat fondamental de la théorie de Planck. Nous sommes ici à la limite séparant le continu du discontinu. De plus, cette répartition énergétique intra-moléculaire passe par toute une série d'états distincts en nombre finis par suite d'un échange incessant de l'énergie entre les vibreurs [théorie de Polanyi et Wigner (10)], sans passer par une suite continue d'états intermédiaires. Cet échange entre les vibreurs s'effectue suivant une théorie de Victor Henri par induction intra-moléculaire, sans perte d'énergie totale, c'est-à-dire que  $U$  peut rester constant alors que chaque terme  $E_e$  et  $E_r$ , etc... peut varier. Les molécules de même niveau énergétique pouvant différer quant à leur structure énergétique interne.

Il existe donc une probabilité, dans une molécule activée, pour qu'à un moment donné apparaisse une configuration dissociative, en particulier que le niveau énergétique d'un groupement atomique, s'exaltant lui permettant alors de vaincre les liens d'énergie poten-

tielle le retenant à la molécule provoque son départ. En d'autres termes nous disons qu'il existe une probabilité pour qu'à un moment déterminé, il existe un nombre fixé de quanta d'énergie sur un nombre déterminé de vibreurs possédant chacun un nombre donné de degrés de liberté. C'est la thèse de « l'énergie localisée » de Rice-Ramapenger (11) et Kassel (2) utilisée pour expliquer certains phénomènes que nous verrons par la suite. C'est donc la localisation dans l'état énergétique d'une molécule activée possédant certains vibreurs excités qui la rendra susceptible de manifester un ensemble d'effets caractéristiques de « l'activation ».

En résumé, les conditions d'efficacité d'un choc seront fonction d'une suite de probabilités :

1°) Probabilité d'existence d'une énergie cinétique totale suffisante et d'une configuration favorable donnant naissance à l'activation représentée par le facteur  $-E/RT$  et dont la condition est  $W > D$ ,  $D$  = énergie de dissociation.

2°) Probabilité d'une transformation de la molécule active en molécule « réactive » représentée par le facteur  $P$ .

Ces conditions nous feront mieux accepter les résultats expérimentaux indiquant que le rendement en chocs efficaces est faible.

Nous allons maintenant voir plus en détail ces conditions qui ont été émises pour expliquer le processus bimoléculaire que nous appellerons d'une appellation plus générale « processus biparticulaire », car en fait dans le processus complexe dont il est le chalon le plus fréquent, il se révèle plus souvent dû aux inter-réactions d'atomes et de molécules, de radicaux libres entre eux, de photons et de molécules etc., qu'à l'inter-réaction de deux molécules.

### *Conditions d'existence d'un choc efficace*

Ces conditions seront :

- 1° Energétiques, que nous venons de présenter brièvement.
- 2° De transfert d'énergie d'une particule à l'autre lors du choc.
- 3° D'orientation d'approche des particules lors de la collision.
- 4° De facteurs internes d'efficacité proprement dits, conditionnant la transformation d'une particule active en particule réactive.

#### *1°) Conditions énergétiques(1).*

On peut supposer qu'au moment du choc :

1°) L'énergie est d'origine purement cinétique et suivant tout choc tel que la vitesse relative parallèlement à la ligne des centres détermine une énergie supérieure à  $E$ .

2°) Une molécule contient dans un degré de liberté quelconque en énergie potentielle de vibration et en énergie cinétique, une énergie égale au moins à l'énergie d'activation.

3° La somme des énergies de plusieurs oscillateurs est égale ou

(1) Nous renvoyons à la publication de Guéron (1) beaucoup plus détaillée, dont nous nous sommes inspirés.



supérieure à  $E$ . L'énergie de chaque état bien définie et égale à  $E_1, E_2, E_3$ , etc...  $E_2, E_3$  étant des multiples entiers de  $E_1$ .

Ces hypothèses mènent toutes à l'équation

$$K = A \sqrt{T} e^{-E/RT} \quad (K \text{ étant la constante de vitesse}).$$

(A étant une constante).

La variation donnée par  $\sqrt{T}$  étant négligeable devant celle apportée par le terme en exponentielle, cette équation est voisine de celle d'Arrhénius dont elle peut d'ailleurs être déduite.

En effet nous verrons que nous avons :

$$V = P Z_{12} e^{-E/RT}$$

$P$  étant une constante d'emplacement stérique que nous étudierons plus loin.

$Z_{12}$  étant le nombre de chocs donnés par la théorie cinétique entre les molécules de type 1 et 2.

$$Z_{12} = C_1 \cdot C_2 (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

$C_1, C_2$  étant les concentrations :

$\sigma_{12}$  le diamètre moyen des molécules des types 1 et 2.

$M_1, M_2$  les masses moléculaires.

d'où 
$$V = P \cdot C_1 \cdot C_2 (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-E/RT}$$

d'où en explicitant  $\sqrt{T}$  on retombe sur cette équation appelée 1<sup>re</sup> équation d'Hinshelwood :

$$V = Cte \sqrt{T} e^{-E/RT}$$

D'autre part, la vitesse étant donnée par l'isochore de Van't Hoff :

$$V = K C_1 C_2.$$

$K$  étant la constante de vitesse on tire :

$$K = P (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nRT \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} e^{-E/RT}$$

du type 
$$K = \alpha \sqrt{T} e^{-E/RT} \quad \alpha \text{ étant une constante.}$$

d'où

$$\text{Log } K = \text{Log } \alpha + 1/2 \text{Log } T - \frac{E}{RT} \quad \alpha = P (\sigma_{12})^2 \sqrt{8nk \left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)}$$

4° Si maintenant on suppose (l'énergie d'activation provenant de l'énergie cinétique) que la réaction a lieu lorsque la collision entre molécules s'effectue avec une vitesse relative impliquant une

énergie au moins égale à  $E$ , on a alors une proportion de chocs actifs égaux à :

$$\frac{Z'}{Z_{12}} = \left( \frac{E}{RT} + 1 \right) e^{-E/RT}$$

d'où par un calcul analogue au précédent

$$K = \alpha \sqrt{T} \left( \frac{E}{RT} + 1 \right) e^{-E/RT}$$

$\alpha$  est une constante.

Si 1 est petit devant  $\frac{E}{RT}$

$$K = \alpha \sqrt{T} \frac{E}{RT} e^{-E/RT} = \frac{\alpha E}{R} T^{-1/2} e^{-E/RT}$$

$$\text{Log } K = \text{Log} \left( \frac{\alpha E}{R} \right) - 1/2 \text{Log } T - E/RT$$

5° Si contrairement au 2°, l'énergie minimum  $E$  est répartie dans  $F + i$  degrés de liberté, sans limitation individuelle, le calcul donne :

$$\frac{Z_e}{Z_{12}} = e^{-E/RT} \left[ \left( \frac{E}{RT} \right)^F \frac{1}{F!} + \left( \frac{E}{RT} \right)^{F-1} \cdot \frac{1}{(F-1)!} + \frac{E}{RT} + i \right].$$

Hinshelwood (42), Fowler et Ridéal (13).

$Z_e$  = nombre de chocs par unité de temps mettant en jeu une énergie  $E$ .

Si on se limite au premier terme on a :

$$\frac{Z_e}{Z_{12}} = e^{-E/RT} \left[ \left( \frac{E}{RT} \right)^F \frac{1}{F!} \right]$$

D'où, par un calcul analogue aux précédents :

$$K = \frac{\alpha}{F!} \left( \frac{E}{R} \right)^F T^{1/2-F} e^{-E/RT}$$

2° équation d'Hinshelwood d'où :

$$\text{Log } K = \text{Log} \left[ \frac{\alpha}{F!} \left( \frac{E}{R} \right)^F \right] + \left( \frac{1}{2} - F \right) \text{Log } T - \frac{E}{RT}.$$

On détermine  $E$ ,  $\alpha$  et  $F$  par tâtonnements, de façon que la courbe coïncide le plus possible avec une droite.

$$1/T = f(\text{Log } K + p \text{Log } T)$$

Connaissant  $\frac{1}{2} - F$  on connaît  $\frac{E}{R}$ , donné par la pente à l'origine ; connaissant  $E$  et  $F$ , on tire  $\alpha$ .

Cette théorie donne un moyen très pénible mais cependant extrêmement intéressant de relier la structure des molécules au mécanisme de la réaction. On peut, d'après ces formules, calculer  $F$  et le nombre théorique de degrés de liberté, c'est-à-dire expérimentalement comparer le résultat dû à une vitesse aux résultats donnés par l'étude directe à l'aide des spectres Raman et infra-rouges.

*Théorie de Kassel.* — Kassel (2) a complété cette théorie en substituant à la notion d'un seuil d'activation bien caractérisé, la notion d'une probabilité croissante d'activation lorsque l'énergie acquise varie d'une valeur  $E_1$  à une valeur supérieure  $E_2$ ; si l'on veut, il substitue la notion d'une probabilité continue à la notion de probabilité discontinue d'activation.

Il admet comme peu vraisemblable qu'une collision mettant en jeu une énergie  $E$ , très peu inférieure à l'énergie d'activation  $E$  puisse donner un choc parfaitement élastique et que tout choc légèrement plus énergétique ( $E_+$ ) est certainement activant, c'est-à-dire élastique.

Si  $\pi$  est la probabilité de dissociation après le choc.

$$\pi = 0 \text{ si } s \leq E. \quad 0 < \pi < 1 \text{ si } E \leq s \leq E_1. \quad \pi = 1 \text{ si } s \geq E_1.$$

à la suite de considérations mathématiques, sur lesquelles nous n'insisterons pas, il obtient une équation donnant  $k$  qui peut être représentée par :

$$k = \alpha \sqrt{T} T^l e^{-E/RT} \quad (1)$$

d'où

$$\log k = \log \alpha + \frac{1}{2} T + l \log T - \frac{E}{RT} \quad (\text{équation de Kassel}).$$

Si  $l = 0$  on a l'équation d'Arrhénius  $k = \alpha e^{-E/RT}$

Si  $l = -F$  on a l'équation d'Hinshelwood  $k = \alpha \sqrt{T} T^{-F} e^{-E/RT}$

Si  $l = s$  on a l'équation de Kassel  $k = \alpha \sqrt{T} T^s e^{-E/RT}$

Expérimentalement, on choisira l'une ou l'autre de ces équations en cherchant par tâtonnements une valeur de  $l$  la plus convenable.

Chaque cas particulier doit d'ailleurs donner lieu à une discussion basée sur l'ensemble des résultats expérimentaux.  $l$  peut alors être assez grand pour déterminer un écart assez notable avec l'équation d'Arrhénius-Hinshelwood. La loi de décomposition de  $IH$  obéissant à la loi de Kassel on voit l'entorse considérable faite, ou du moins qui paraît être faite, à la théorie presque classique d'un seuil d'activation. Remarquons que l'introduction d'une nouvelle constante ne permet plus de relier les résultats obtenus aux résultats expérimentaux de la spectroscopie.

Cette hypothèse de Kassel apporte donc une objection grave à la théorie, non seulement parce que nous venons de voir, mais parce qu'elle cache ce rapport, si satisfaisant pour l'esprit, d'une manifestation spectroscopique, fonction d'une structure intime de la molécule, à une vitesse, manifestation elle aussi de cette structure.

Il me semble que l'on peut minimiser la gravité de cette remarque

en observant que toute objection sur un mécanisme de base ne doit pas pouvoir être établie d'une façon certaine uniquement en se fondant sur une manifestation statistique seule (1) Quoi qu'il en soit, ces théories supposent que :

1° La répartition d'énergie cinétique obéit à la loi de Maxwell-Boltzmann et qu'elle n'est pas beaucoup modifiée par la réaction.

2° Seuls sont suivis de réaction les chocs mettant en jeu une énergie supérieure à l'énergie d'activation.

3° N'interviennent pas les énergies de rotation, ni la composante de vitesse perpendiculaire à la ligne des centres.

Or, le bien fondé de ces conditions a été contesté par Semenoff (14) qui admet, la « chaîne énergétique » comme un phénomène extrêmement général. Le processus simple étant une rareté, ce mécanisme s'oppose à ce que la répartition de l'énergie suivant la théorie de Maxwell-Boltzmann, puisse s'appliquer. La vérification de cette hypothèse entraînerait la refonte générale de tous les principes de la cinétique chimique. Elle marque une tendance opposée à celle de Hinshelwood qui admet la généralité du processus simple. Dernièrement Steacie en utilisant le deuterium a pu montrer que cette opinion de Sémenoff, parfois fondée, n'a toutefois pas la généralité que lui donne cet auteur.

*Les conditions d'orientation d'approche  
et de transfert d'énergie.*

*Les théories thermodynamiques quantiques de l'acte chimique.*

Avant de continuer, comme la suite logique le demande, l'étude de l'activation, nous allons exposer tout de suite les dernières théories reposant sur les données de la physique moderne ayant trait à la théorie de l'acte chimique.

Les conditions de transfert d'énergie et d'orientation d'approche, nécessaires à l'efficacité du choc, s'expliquent plus ou moins aisément par la théorie des collisions, parfois même cette dernière est en défaut. (Stearn et Eyring (15)). Les théories quantiques modernes appliquées aux interréactions entre les atomes et les molécules ont eu le mérite de suggérer un autre aspect probable du processus élémentaire, expliquant ces conditions nouvelles, et de combler quelques lacunes de la théorie cinétique pure, en particulier d'expliquer les variations de vitesse constatées pour deux isotopes.

Nous allons brièvement résumer celles-ci, et étudier l'influence qu'elles peuvent avoir sur les idées par lesquelles nous nous imaginons les interréactions entre la matière avec elle-même et avec la lumière.

Ces théories ont essentiellement pour but d'expliquer le mécanisme chimique à partir des données fondamentales sur la structure moléculaire fournies par la spectroscopie, et de prévoir, en

(1) Ceci vaut pour le processus simple. Dans le processus complexe au contraire la vitesse devient un critère précieux dans la détermination du mécanisme.

fonction de celles-ci, l'ensemble de l'évolution énergétique d'un système polyatomique.

Le point de départ repose sur la recherche de la théorie de la valence d'après la mécanique quantique. Heitler et London (16) ont représenté la liaison homopolaire  $H - H$  par certaines fonctions propres (eigen funktion) de la mécanique ondulatoire, et cherché les variations d'énergie potentielle en fonction de la distance des atomes. London (17) plus tard, puis Eyring et Polanyi (18), ont généralisé cette étude en l'appliquant à l'interréaction d'un atome  $C$  sur une molécule biatomique  $A B$ , dans toutes les configurations possibles de l'espace, puis à l'interréaction de deux molécules biatomiques.

L'idée de base consiste à considérer les liaisons homopolaires comme dues à un phénomène de battement, de résonance entre deux atomes.

Le principe repose sur l'évaluation des différentes répartitions énergétiques possible sur les vibreurs, suivant différents degrés de liberté, conditionnant les énergies de résonance et les énergies coulombiennes, et déterminant des phénomènes d'attraction ou de répulsion qui seront fonction des états électroniques des atomes partenaires (1).

Soit un système triatomique  $A B C$ , donnant lieu à la réaction



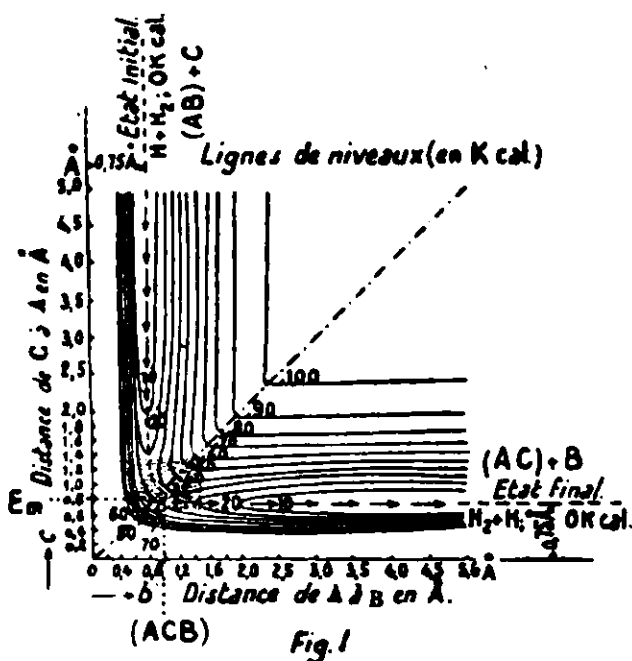
soit  $a$  et  $b$  les distances  $AB$  et  $BC$ .

Plaçons-nous dans le cas le plus simple où  $A, B, C$ , sont en ligne droite. Portons suivant deux axes  $ox$  et  $oy$  les distances  $a$ ,  $b$  en angströms et suivant  $oz$ , perpendiculaire à  $ox$ ,  $oy$  l'énergie potentielle  $E$ . On obtient ainsi une surface extrêmement complexe que l'on projette sur le plan  $xoy$  et qui se représente par des courbes équipotentiellles, dont l'ensemble fournit ainsi une véritable carte, où elles jouent le rôle de courbes de niveau (fig. 1). Cette surface de potentiel établie pour le système  $H_2 + H$  représente toute l'histoire énergétique du mécanisme. Il a pu être montré que la réaction s'effectue sans saut électronique, et que le mouvement des atomes se fait sur une seule surface de potentiel. Elle révèle deux vallées profondément encaissées séparées par un col. La figure est symétrique par rapport à la bissectrice de l'angle  $xoy$ , le plateau du nord-est représente les 3 atomes libres  $A. B. C.$ , sa cote représente l'énergie de dissociation de  $AB + C$  en

(1) Au point de vue d'un exemple de méthode mathématique, nous renvoyons, en particulier au travail de J. HIRSHFELDER, M. ENRIVICQ et ROSEN (19) qui ont calculé l'énergie du complexe activé.  $H_3$ . On y verra là un des exemples les plus simples des calculs d'interréaction entre l'atome  $H$  et la molécule  $H_2$ , à partir des énergies cinétiques des électrons, de répulsions mutuelles des noyaux entre eux, et d'attraction des électrons aux noyaux.

(2) Au travail de HUBERT, M. James, ALBERT SPRAGUE COOLIDGE et RICHARD D. PRÉSENT (20).

$A + B + C$ ; la vallée nord représentera le système (molécule  $A B +$  atome  $C$ ; la vallée sud sera alors le système (molécule  $A C +$  atome  $B$ .) Comment pourrions-nous représenter sur cette surface l'évolution de la réaction?



Les états initiaux et finaux stables sont à un potentiel thermodynamique minimum; il se trouvera donc un état d'énergie maximum séparant ces deux états. Supposons que l'atome  $C$  se rapproche d'une façon infiniment lente (adiabatique) (1) de la molécule. Le point figuratif du système partira du fond de la vallée nord et, par la ligne de cote minimum, franchira le col pour redescendre dans la vallée sud. Il a été montré que le point  $E_m$  de plus basse cote du col ou le point de cote maximum dans le chemin du point représentatif, endroit où celui-ci rencontre la bissectrice, est le point dont la cote représente l'énergie d'activation. Ainsi donc, premier résultat important, la physique moderne permet de calculer a priori l'énergie d'activation. Il a été montré que même dans le cas de l'inter réaction de particules à très grande affinité (tels que les radicaux libres), cette énergie d'activation est mesurable et appréciable (104) (105). Enfin nous pourrions suivre la dilatation de la molécule  $AB$  en fonction de la distance de l'atome  $C$ . De plus lorsque le point est en  $E_m$  le système est intermédiaire entre les états  $AB + C$  et  $AC + B$ , cet endroit correspond à un état intermédiaire appelé état de transition caractérisé par l'existence d'un complexe formé de l'union des 3 atomes  $A$ ,  $B$  et  $C$ .

Les surfaces de potentiel ne sont pas en général aussi simples que cette surface schématisée. Voici par exemple la surface de potentiel dans l'inter réaction de 3 atomes d'hydrogène (fig. 2). Les

(1) Le sens étant ici bien différent de celui de la thermodynamique classique.

axes de coordonnées ne sont pas perpendiculaires, l'angle ainsi formé est déterminé par les masses des particules en présence; il faut multiplier les coordonnées par une fonction déterminée de ces masses pour obtenir une représentation avec des axes perpendiculaires.

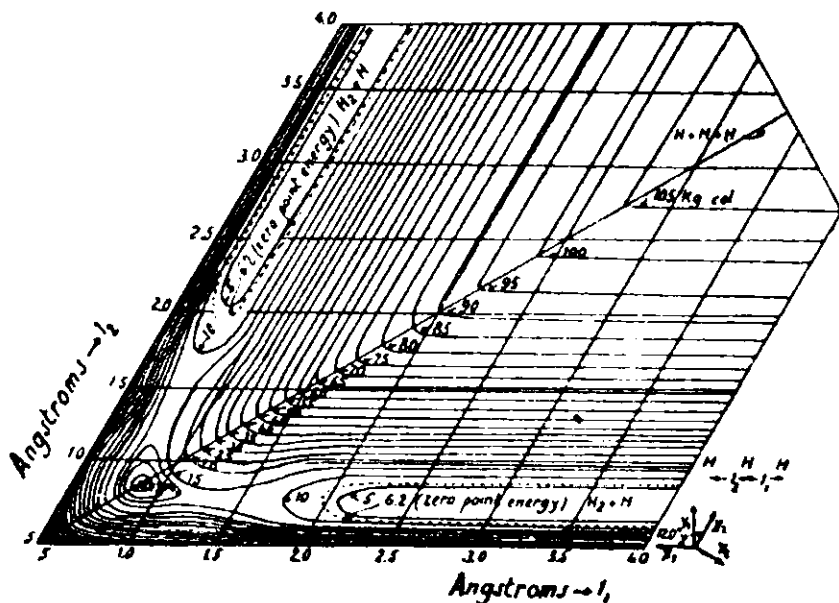


Fig. 2

### *Théorie généralisée.*

La position de chaque molécule peut se représenter par 3 coordonnées  $u, v, w$ , de son centre et les 3 composantes de vitesse, chaque molécule aura donc 6 coordonnées. Un système de  $N$  molécules se représentera dans un espace généralisé à  $3N$  dimensions par  $6N$  coordonnées.

Nous renvoyons à Jeans (7) pour l'exposé extrêmement clair qu'a fait cet auteur de la notion d'espace généralisé. La surface de potentiel devient alors une surface polydimensionnelle. La terminologie générale reste la même. Pour qu'une réaction se produise il faut que le point représentatif franchisse le col de la montagne multidimensionnelle. Nous sommes évidemment ici dans une représentation due à une fiction mathématique.

### *Le complexe activé de l'état de transition. Sa nature.*

Projetons sur un plan le parcours du point figuratif. Nous obtenons une courbe dont l'allure plus ou moins aplatie représente l'allure du col, (fig. 3); le point T, point le plus élevé de cette courbe correspond à la formation du complexe activé de l'état de transition qui serait formé d'après cette théorie, de l'union d'une molécule énergétiquement normale et d'une molécule active pouvant être d'un type différent; c'est un complexe à haut bilan énergétique puisqu'il contient, outre l'énergie de la molécule activée les énergies de translation des deux molécules.

On peut se demander quel est son état. Pour cela les auteurs ont discriminé dans sa formation deux facteurs :

1° Le facteur collision que l'on peut appeler aussi facteur cinétique.

2° Le facteur stérique.

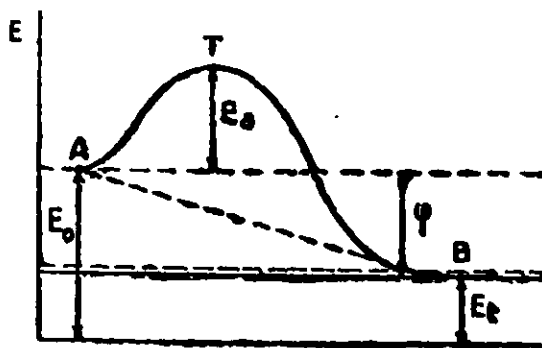


Fig. 3

Si la constante de vitesse  $k$  se représente par l'équation

$$k = PZ e^{-E/RT} = A e^{E^*/RT}, \text{ où } A = PZ,$$

nous écrirons

$$A = A_c \times A_s :$$

$A_c$  = facteur de collision.       $A_s$  = facteur stérique.

Le facteur  $A_c$  représente l'ensemble des vibreurs perturbés lors du choc des molécules réagissantes. Il est bien évident qu'un certain nombre de vibreurs vont trouver modifiés leurs différents mouvements possibles, par exemple les 6 degrés de liberté possibles de deux molécules A B pouvant se convertir en 3 degrés de translation, deux de rotation et 1 de vibration.

Le facteur  $A_s$ , facteur stérique, représente l'ensemble des vibreurs non modifiés pendant le contact.

Ces deux facteurs ont été représentés en fonction de leurs entropies respectives calculées à partir des différentes énergies de ces vibreurs variés. On arrive ainsi à la notion d'une entropie d'activation (entropie à volume constant [Rodebush (23)] qui a été représentée mathématiquement à partir des équations de somme d'états « Zustandsumme » représentant l'état énergétique des différents vibreurs moléculaires [voir en particulier Rice et Gershinowitz (22)].

Le complexe est instable. Il existe une probabilité d'apparition d'une configuration énergétique telle que la dissociation s'ensuive, configuration déterminée par la localisation d'un nombre déterminé de quanta d'énergie sur un mouvement possible d'un vibreur. C'est une théorie très voisine de la théorie de l'énergie localisée que nous verrons plus loin (v. p. 802).

Or nous savons que Boltzmann (21) a montré que l'entropie représentait l'évolution d'un système vers l'état le plus probable, plus précisément pour nous que le logarithme de l'entropie d'activation était lié directement à la probabilité d'apparition d'un



état dissociatif (1). Comme nous l'avons vu, cette probabilité étant un facteur important de la constance  $A$  dans l'équation.

$$k = A e^{-E/RT}.$$

$A$  sera une fonction de l'entropie d'activation du système.

Nous verrons que cette entropie d'activation peut se déduire par le calcul des états fondamentaux de la molécule excitée (24). On voit donc une possibilité d'exprimer la vitesse en fonction des données sur la molécule fournies par la spectroscopie.

Cette théorie de la localisation énergétique peut se concevoir aisément, ce qui ne signifie point qu'elle soit exacte. Considérons en effet dans un cas simple, deux points matériels  $A$  et  $B$ . Chacun peut vibrer indépendamment de l'autre suivant 3 degrés de liberté. Il est clair que si par exemple l'énergie totale de l'une d'elles à un moment donné est transformée presque intégralement en énergie vibratoire suivant l'axe  $AB$ , les chances de rupture entre elles seront plus grandes que si elles vibrent perpendiculairement à leur axe par exemple,

Dans cet état de répartition le point matériel  $A$  pourra vaincre l'obstacle d'énergie potentielle qui le retient au point  $B$ .

On peut imaginer le délai de réaction ou vie moyenne du « complexe de transition » entre l'état « actif » initial et l'état « réactif » en passant d'une façon discontinue par différents états définis dont chacun peut être caractéristique d'un mode de désactivation déterminé. Nous verrons plus loin dans la théorie du processus quasi-monomoléculaire, que la vie moyenne du complexe activé dans le processus biparticulaire doit être extrêmement faible, en tout cas beaucoup plus courte que la durée moyenne entre deux chocs. (v. p. 790).

Le « facteur de collision » nous amène à considérer le transfert d'énergie, c'est-à-dire les changements de degrés de liberté, le passage d'une énergie de vibration, etc...

Enfin il est aisé de concevoir les rôles respectifs des facteurs de collision et stériques et la nature du complexe activé d'après le schéma suivant.

Considérons deux molécules  $A$  et  $B$ . Séparons dans chacune d'elles les portions  $A_c$ ,  $A_s$ ,  $B$  et  $B_s$ ;  $A_c$  et  $B_c$  correspondant au facteur collision et  $A_s$  et  $B_s$  au facteur stérique, c'est-à-dire respectivement à l'ensemble des vibreurs modifiés ou non par le contact. Lors de l'interréaction nous aurons le schéma :

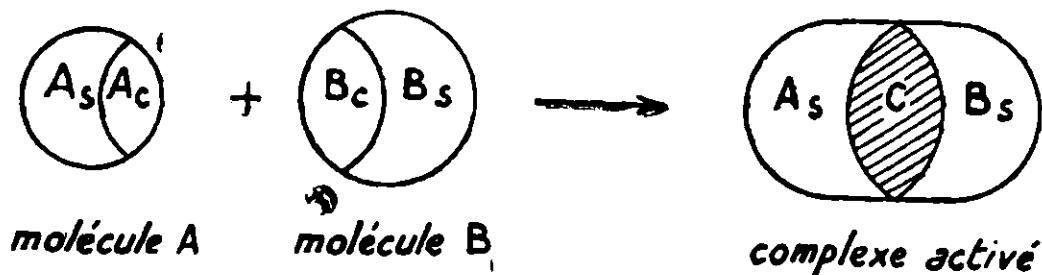


Fig. 3 bis.

(1) Cette définition statistique de l'entropie a permis à Planck (25) d'en tirer des conséquences générales extrêmement intéressantes.

Le complexe possèdera inchangées les parties A, et B, des molécules initiales qui ne joueront pas de rôle actif dans sa formation, sauf peut-être sur la vitesse. Les parties A<sub>c</sub> et B<sub>c</sub> étant responsables du transfert, des conditions d'orientation, etc. en un mot de la formation du complexe. La partie hachurée correspond à un nouvel ensemble de vibreurs provenant de l'interréaction et de l'union des fractions A<sub>c</sub> et B<sub>c</sub>. La probabilité et la modalité de dissociation du complexe pour donner lieu aux produits finaux, sera fonction de la partie C et des facteurs stérique A, et B,. Nous appellerons plus loin dans l'étude de l'empêchement stérique le facteurs A, et B facteurs quantiques ou facteurs internes de l'empêchement stérique, et nous pourrons voir les rôles qu'ils jouent dans la réaction. Lors de la formation du complexe ils ne peuvent avoir un rôle actif à proprement parler, mais dans la dissociation ils pourront participer directement à la redistribution énergétique parmi les vibreurs.

Il est facile et tentant de comparer A<sub>c</sub> et B<sub>c</sub> aux groupements fonctionnels. Ce schéma nous fait alors déjà penser à la théorie de Kehrman.

Comme nous le redirons, ces facteurs (A,, B,) stériques que j'appelle « quantiques internes » exprimés par un coefficient dit de transmission, ne jouent pratiquement aucun rôle, étant extrêmement voisin de l'unité, au moins dans les molécules simples étudiées jusqu'ici par les théoriciens, ce qui peut être inexact pour des molécules compliquées.

Enfin il est aisé de s'imaginer, d'après le schéma, que les propriétés du complexe seront intermédiaires entre les propriétés des produits initiaux et finaux, en tout cas de prévoir un rapport entre la vitesse de réaction et les structure initiales et finales.

### *Le complexe activé et la chimie.*

On peut se demander à quoi correspond expérimentalement le complexe activé, c'est-à-dire si celui-ci est ou non un nouvel individu chimique.

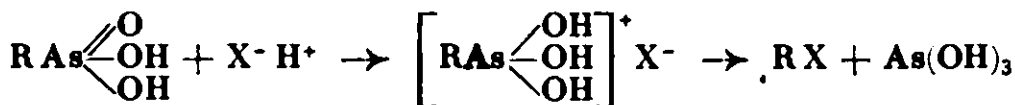
Pour certains le complexe activé n'est pas isolable, c'est un ensemble de vibreurs redistribuant entre eux leur énergie, c'est un état énergétique éminemment instable, en évolution. Cette opinion concorde assez bien avec l'esprit des théories physiques, elle est vraisemblable dans le cas de molécules très simples, telles que dans la réaction d'échange  $H_2 + D \rightarrow H_2D \rightarrow HD + H$  ou  $H_2D$  ne serait pas isolable (?) cependant on peut se demander si dans certaines conditions de température les chimistes, sans s'en douter, n'isolent pas fréquemment de tels complexes stabilisés.

Il arrive parfois en chimie organique que deux corps A et B réagissent l'un sur l'autre suivant l'équation :



donnant lieu, dans certaines conditions, à l'isolement d'un produit intermédiaire, formé de la juxtaposition de A et B, qui à plus haute

température donne C + D. C'est ainsi qu'il semble bien que l'attaque en milieu acide des acides arsoniques par exemple peut s'écrire :



c'est évidemment un exemple entre mille. Peut-on assimiler ce corps intermédiaire au complexe activé des théoriciens ?

### *Théorie de l'état de transition.*

La théorie de l'état de transition née d'un travail fondamental d'Eyring (26) repose sur des considérations tirées de l'état du complexe activé, c'est-à-dire correspondant à l'endroit où le point représentatif franchit la barrière d'énergie potentielle.

Si nous projetons sur un plan le chemin parcouru par le point représentatif, nous obtenons une courbe (fig. 3) obtenue en portant l'énergie en ordonnée et le temps en abscisses.

Elle représente l'évolution énergétique du système allant de l'état initial A à l'état final B, et qui au lieu par exemple de parcourir le chemin A B que l'on pourrait croire constamment décroissant passe par un maximum T correspondant au coi d'activation.

La quantité  $E_0$  correspond à l'énergie résiduelle initiale du système, la quantité  $E_f$  correspond à l'énergie résiduelle finale du système, la quantité  $q = E_0 - E_f$  est la chaleur de réaction (nous avons ici une réaction exothermique), la quantité  $E_a$  représente l'énergie fournie au système pour que la réaction se produise.

Les considérations énergétiques sur le complexe activé à l'instant T correspondant à l'état de transition ont permis d'expliquer en particulier les différences de vitesses montrées par deux isotopes.

L'allure aplatie de la courbe au voisinage de T a permis aux théoriciens de déduire, qu'au zéro absolu, les fréquences intramoléculaires sont faibles, c'est-à-dire l'énergie résiduelle du complexe nulle (27).

Pour deux isotopes, les surfaces de potentiel dépendant uniquement des énergies des électrons, sont identiques, c'est-à-dire que la cote du col est la même, c'est-à-dire que les énergies à fournir aux deux systèmes isotopiques diffèrent par l'écart des énergies résiduelles initiales des deux isotopes au zéro absolu :

Soit  $k_1$  la constante de vitesse de combinaison d'un isotope (H par exemple avec I).

Soit  $k_2$  la constante de vitesse de combinaison de l'autre (D avec I).

on a

$$k_1 = PZ_1 e^{-E_1/RT}$$

$$k_2 = PZ_2 e^{-E_2/RT}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{Z_1}{Z_2} e^{(E_2 - E_1)/RT} = \frac{Z_1}{Z_2} e^{\Delta E/RT}$$

$Z_1$  et  $Z_2$  ne sont pas identiques puisque le nombre de collisions est fonction des masses moléculaires d'après la théorie cinétique qui donne :

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{d'où}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} e^{\Delta E/RT}$$

$\Delta E$  est donné pour la théorie quantique de l'état de transition.

Ce résultat est vérifiable en calculant les constantes  $k_1$  et  $k_2$  expérimentalement d'après les équations d'Hinshelwood ou de Kassel. Toutes ces théories sont discutées à l'heure actuelle [Mowelyn-Hughes (28)]. P. D. Bartlett (29) soutient que certains résultats sont en désaccord avec la théorie de l'état de transition.

### *Le calcul absolu de la vitesse.*

La vitesse sera directement fonction du nombre de complexes activés qui se dissocieront pendant l'unité de temps, ou de la probabilité qu'a le point figuratif du système de franchir le col d'activation, ou encore de la probabilité de formation de configuration énergétique favorable à la dissociation. Elle pourra s'imaginer comme fonction du débit d'écoulement des points représentatifs. Comme cette probabilité est liée à l'entropie calculable à partir des données fondamentales de la molécule, il est donc possible d'établir une formule donnant la vitesse de la réaction uniquement à partir de données spectroscopiques (30). Partant de l'équation :



$A_1$ ,  $B_1$  et  $A_2$ ,  $B_2$  étant les corps initiaux et finaux et  $C$  le complexe activé, en écrivant qu'il y a équilibre entre les produits initiaux d'une part, et les produits finaux d'autre part, avec le complexe, et en appliquant la loi d'action de masse à ces équilibres on aboutit à une équation donnant la constante de vitesse absolue d'une réaction par la formule :

$$(1) \quad K = \alpha \frac{F'(a)}{F(a)} \frac{kT}{h} e^{-E_0/RT}$$

ou  $\alpha$ , coefficient de transmission représente la probabilité qu'a le complexe activé de se dissocier, c'est-à-dire la probabilité qu'a le point figuratif de ne pas revenir en arrière lorsqu'il franchit la barrière de potentiel,  $\alpha$  dans les cas simples étudiés jusqu'ici est égal pratiquement à l'unité,  $F'(a)$  et  $F(a)$  sont les équations de somme d'état (« partition functions » des anglo-saxons (32), « Zustandsumme » des Allemands), représentant respectivement les données fondamentales pour le complexe activé et pour l'état normal.  $k$  est la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck et  $E_0$  l'éner-

gie d'activation au zéro absolu, au point zéro suivant l'expression consacrée.

Une réaction étant le plus communément représentée par l'équation :

$$V = PZ e^{-E/RT}$$

le facteur  $\alpha \frac{F'(a)}{F(a)} \frac{kT}{h}$  représente le produit PZ au zéro absolu. Eyring (26) et Hinshelwood (51), W. F. K. Wynne Jones et Eyring (30) ont montré que l'on peut justifier un parallélisme entre ces équations, en d'autres termes qu'il y a un parallélisme entre la théorie cinétique et la thermodynamique des états moléculaires. [Voir Rodebusch (23)]. La chaleur d'activation du complexe devient l'énergie qu'il faut fournir au système pour que les chocs aient une violence suffisante. La valeur de l'entropie d'activation correspond à la grandeur de probabilité de la réaction.

Au point de vue thermodynamique, le facteur  $\frac{F'(a)}{F(a)}$  est fonction des entropies particulières de chaque vibrateur élémentaire dont l'équation de « somme d'états » représente l'ensemble. D'où l'on en tire que, dans les cas simples, l'empêchement stérique des théoriciens, c'est-à-dire l'ensemble des « facteurs quantiques internes » est fonction de l'entropie, et peut se calculer *a priori*. P dans ce cas peut donc thermodynamiquement être considéré comme une expression de l'entropie d'activation S, c'est dire dans le langage des physiciens que P est fonction de l'apparition d'une configuration énergétique dissociative du complexe activé, dont la probabilité est mesurée par l'entropie.

Ces notions peuvent être exprimées mathématiquement en écrivant d'après la conception de Brønsted, qu'il y a équilibre entre le complexe activé et les produits réagissants :



de concentration  $C_A$   $C_B$  et  $C^\ddagger$ , d'après la loi d'action de masse nous aurons :

$$K^\ddagger = \frac{C^\ddagger}{C_A C_B \dots}$$

en appelant  $K^\ddagger$  la constante d'équilibre entre le complexe et les produits réactifs, nous aurons la constante de vitesse :

$$k' = \alpha K^\ddagger \frac{kT}{h}$$

$\frac{kT}{h}$  déjà vu, dans l'équation absolue de la vitesse, étant une fréquence universelle. Les théoriciens ont exprimé  $K^\ddagger$  en fonction de la chaleur de formation  $H^\ddagger$  du complexe activé et de son entropie de formation  $S^\ddagger$ .

$$K^\ddagger = e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

donnant 
$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

$$= \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{(\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger)}{RT}}$$

que l'on peut écrire en posant

$$\Delta F^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$$

$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{RT}}$$

Les 3 équations :

(a) 
$$k = \alpha \frac{kT}{h} \frac{F'(a)}{F(a)} e^{-E_0/RT}$$

(b) 
$$k = \alpha \frac{kT}{h} e^{-\left(\frac{\Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger}{RT}\right)}$$

(c) 
$$V = PZ e^{-E/RT}$$

sont analogues.

D'après le parallélisme existant entre la théorie cinétique et la dynamique moléculaire comme nous l'avons vu,  $E$  de l'équation (c) et  $\Delta H$  et l'équation (b) sont comparables.

$PZ$  devient alors égal à :

$$PZ = f(\Delta S) = \frac{\alpha kT}{h} e^{\frac{\Delta S}{R}}$$

C'est-à-dire que  $P$  est une fonction de  $\Delta S$ , ce qui montre mathématiquement le rapport stérique entre le facteur quantique Interne et l'entropie, c'est-à-dire avec la probabilité de dissociation. L'équation (a) indique que cette entropie et cette énergie d'activation sont calculables à partir des équations des sommes d'état.

Il a été montré, d'après certains auteurs, que les variations de  $T\Delta S$  et de  $\Delta H$  se compensent à peu près. L'action catalytique a été expliquée par le décalage qu'elle produit dans les variations de  $T\Delta S$  et de  $E$ , telle que  $F(T\Delta S - E)$  varie, au lieu de rester sensiblement constant (50) d'où les variations de vitesse (1).

(1) Ces considérations ont été appliquées à la catalyse basique et acide (50) Brønsted et Petersen ont proposé la relation :

$$k' = C_1 K^x$$

où  $k'$  est la vitesse d'une réaction, en considérant le catalyseur comme un réactif.

Récemment E. P. Wigner (31) est revenu sur la théorie des vitesses reliées à la nature des surfaces de potentiel.

E. Wigner et Hirshfelder (32) attaquent la théorie de l'état de transition et prétendent que celle-ci serait valable si la mécanique classique pouvait être appliquée à tous les degrés de liberté, conceptions opposées à celles de la mécanique quantique. Ils se basent sur le principe d'Heisenberg et les variations du coefficient de transmission. Ces réfutations montrent, et d'ailleurs c'est un fait général, la fragilité actuelle des bases théoriques de la cinétique chimique.

En résumé, il semble que nous pourrions, en principe, calculer *a priori* uniquement à partir des fonctions fondamentales fournies par la spectroscopie, toute l'histoire énergétique d'un phénomène chimique. Pratiquement les calculs sont tellement difficiles que les théoriciens ont dû se limiter à l'hydrogène et à quelques corps simples et encore y ont-ils rencontré de grands obstacles mathématiques. Quoi qu'il en soit, le principe est connu, s'il est impossible à résoudre pratiquement dans la plupart des cas.

Ces conceptions actuelles du « calcul absolu » de la vitesse de réaction sont surtout dues aux travaux de l'école américaine, où il faut citer en particulier les noms d'Eyring (26), Polanyi (23), O. K. Rice et H. Gershinowitz (24), Rodebush (23), Wigner et Hirshfelder (32), Guggenheim et Weiss (34), etc., avec de nombreux collaborateurs.

### *Le transfert d'énergie.*

Ces données récentes de la dynamique chimique vont nous permettre d'envisager alors le transfert d'une manière beaucoup plus approfondie que dans la théorie cinétique pure.

Les conditions précédentes d'efficacité étudiées au début de cet exposé supposent implicitement, lors de la collision, un transfert aisé de l'énergie cinétique d'une molécule en énergie intramoléculaire, mais l'expérience s'oppose à cette conception. D'après Oldenberg (35), le transfert devient de plus en plus difficile dans l'ordre énergie cinétique, énergie de rotation, énergie de vibration, mais possible pour tous ; d'après Zener (36) la transmission de

K est la constante de dissociation,  $C_1$  et  $x$  des constantes indépendantes du catalyseur. Cette équation donne :

$$d \log k'/dT = d \log C_1/dT - x d \log K/dT.$$

Si K est petit, faible dissociation :

$$d \log k'/dT = d \log C_1/dT$$

c'est-à-dire que l'énergie d'activation est la même pour différents catalyseurs, ce qui est montré expérimentalement (107) si on remplace  $k'$  par sa valeur donnée par l'équation *b*, on introduit alors les entropies et énergies d'activation dans l'équation de vitesse de la réaction catalysée.

$$\Delta H^\ddagger/RT - \Delta S^\ddagger/R = x (\Delta H/RT - \Delta S/R) - L_n C_1.$$

l'énergie de vibration est extrêmement difficile, si les autres sont plus aisées.

Il y a là une grave discordance, une des plus graves peut-être de toute la théorie cinétique et qui, si elle se confirmait, nous conduirait à reviser toutes nos idées actuelles sur le mécanisme des réactions.

La solution peut nous être offerte, soit en abandonnant l'idée de choc pour celle de situations, d'orientations favorables réciproques entre les molécules partenaires, solutions vers lesquelles paraissent tendre les théories quantiques modernes; soit dans l'hypothèse du choc, par une étude directe des échanges d'énergie moléculaire avec d'autres systèmes, par exemple les interréactions molécule A et molécule B comme le montre l'action de certains gaz chimiquement inertes, tels que l'hydrogène (voir réactions quasi-monomoléculaires) les échanges d'énergie calorifique entre la molécule et la paroi, la conductivité thermique des gaz et surtout, de l'avis des théoriciens et des expérimentateurs, la dispersion des ultra-sons dans les gaz, qui nous permet grâce à la formule :

$$v = \sqrt{\frac{RT}{M} \left(1 + \frac{R}{C_v}\right)}$$

de relier  $C_v$ , chaleur spécifique, à la vitesse de propagation.

V augmente avec la fréquence, d'où  $C_v$  diminue, c'est-à-dire que la chaleur spécifique met un certain temps à s'établir. La variation de  $C_v$  permet, grâce à la théorie quantique de la chaleur spécifique, de calculer le nombre de chocs tels qu'il y ait transformation de l'énergie cinétique en énergie vibratoire et de la formule de Plank-Einstein, déduire le nombre de vibreurs excités (37).

Les hypothèses les plus diverses peuvent être admises sur le mécanisme du transfert d'énergie. La plus séduisante est la notion de l'établissement d'une concordance de phase entre les vibreurs synchrones des groupements ou des atomes des particules réagissantes. C'est la théorie de l'induction par résonance intermoléculaire proposée par Jean et Francis Perrin (38). Elle ne suppose pas une collision, mais une interréaction à distance, nous montrant que l'hypothèse d'un choc rendant compte de l'acte chimique n'est pas obligatoire; d'ailleurs les théories quantiques modernes d'Heitler et London (16), Eyring et Polanyi (16), reposent sur la notion d'une résonance entre atomes aboutissant plutôt à la conception d'une orientation réciproque favorable à la formation d'un assemblage polymoléculaire. Citons Rice (39) qui a cherché, dans une comparaison entre l'hélium et l'hydrogène lors de l'étude de l'action des gaz inertes les conditions d'échanges d'énergie. Il a établi les variations de probabilité de transfert, suivant l'état des vibreurs et l'acuité « sharpness » de la collision, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle croît la force quand l'oscillateur et la particule se rapprochent.

La notion de transfert énergétique conduit à celle de durée de choc ou de durée d'influence [Franck et Eucken (40)] suggérée à la fois par la notion du temps que doit mettre un vibreur pour



prendre sa nouvelle fréquence de régime, pour se mettre en concordance de phase avec le système vibreur excitateur, par la théorie classique de Kehrman sur l'empêchement stérique (v. p. ) impliquant un temps donné pour que les groupements fonctionnels arrivent en contact. Une conséquence immédiate qui en découle est la nécessité que le temps d'interréaction soit au moins de l'ordre de grandeur de la période des vibreurs en influence.

De nombreux chercheurs ont travaillé la question, dans ces dernières années, on peut citer entre autres Ricke (41) étudiant le transfert d'énergie de rotation pour différents produits, Otto Beeck (42) les échanges d'énergie entre les molécules organiques et les surfaces solides, Gickmar et Rice (43).

### *Le transfert d'énergie et les théories quantiques.*

Dans la représentation énergétique de la réaction chimique le transfert d'énergie se produit quand le point figuratif du système franchit la barrière d'énergie potentielle, c'est-à-dire que le transfert est fonction de la formation du complexe activé. Il peut s'imaginer comme dépendant de la perturbation produite par l'interréaction de ces groupes de vibreurs appelés « facteurs de collision ». De nombreux théoriciens ont essayé d'établir mathématiquement les conditions de transfert à partir des équations de Schrödinger, mais ils ont été arrêté par la difficulté des calculs. Gershinowitz (44) en partant de considérations simples sur une surface de potentiel schématisée, a montré que l'affinité de deux corps est fonction du rayon de courbure des lignes équipotentiels, représentant la surface énergétique, l'affinité étant d'autant plus grande que le rayon est plus petit.

Enfin il est clair que le transfert d'énergie sera fonction des conditions d'orientation d'approche et de la configuration énergétique au moment de la rencontre.

Quoiqu'il en soit le transfert, à l'heure actuelle, est mal connu.

### *Conditions quantiques d'orientation d'approche.*

Nous avons raisonné jusqu'ici dans l'exposé des théories quantiques, sur le cas le plus simple où les atomes sont en ligne droite. Dans le cas de beaucoup le plus général les atomes ou les molécules sont avec l'axe de l'autre molécule, un angle donné dont le rôle dans l'interréaction a été expliqué théoriquement par les considérations quantiques modernes.

Voulant donner comme nous l'avons vu une représentation de la valence fondée sur les données de la mécanique quantique, London a étudié la liaison homopolaire  $H...H$ . Il a calculé l'énergie potentielle en fonction de l'écartement des deux atomes (v. p. la représentation graphique). Heitler et London (16), London, puis Pelzer et Wigner (45), Eyring et Polanyi (18) ont étendu ce calcul à l'interréaction d'un atome A et d'une molécule biatomique B. C. et même de deux molécules biatomiques. Ils ont ainsi

déterminé mathématiquement la représentation énergétique d'une réaction du type :



D'après Pelzer et Wigner, si l'atome A se trouve dans l'axe AB de la molécule biatomique l'énergie d'activation est minimum. Elle croît avec les angles que détermine l'atome C dans ses différentes positions,  $C_1, C_2$  par rapport à l'axe AB, l'énergie d'activation  $E$  peut se déterminer en fonction de l'angle  $\delta$ . Si on appelle  $E_0$  l'énergie d'activation minimum, on obtient par le calcul l'équation approchée :

$$E - E_0 = 0,1 \delta^2 D$$

où  $D$  est l'énergie de dissociation de  $BC$ .

En admettant une fluctuation de  $E_0$  égale à  $RT$  on a :

$$RT = 0,1 \delta^2 D \quad \delta^2 = \frac{10RT}{D}.$$

Cette équation définit l'ouverture de l'angle solide dans lequel sont comprises, pour que la réaction s'effectue, les directions d'approche de  $C$  par rapport à la molécule biatomique. Si nous appelons  $\omega$  l'angle solide correspondant à  $\delta$ , le facteur  $P$ , rapport du nombre de chocs actifs au nombre de chocs efficaces, sera évalué par le rapport de l'angle solide  $\omega$  à l'angle

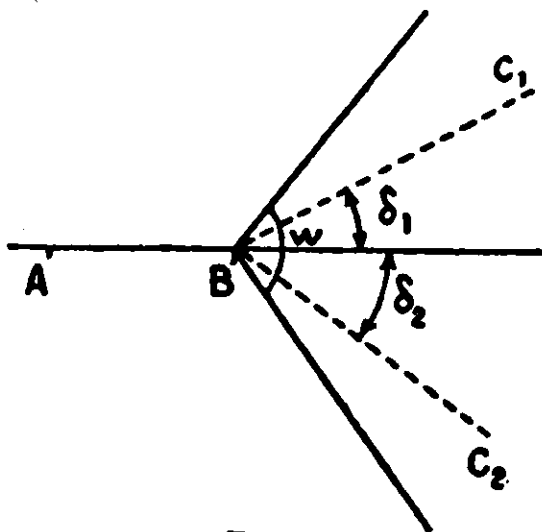


Fig. 4

solide qui a servi à évaluer le nombre total de chocs. Ce rapport est égal à :

$$P = 2 \frac{2\pi(1 - \cos \delta)}{4\pi} = 1 - \cos \delta.$$

Il a été vérifié expérimentalement.

Pelzer et Wigner sont arrivés, d'après ces méthodes à calculer

*a priori* la valeur de la constante, rendant compte du rendement des chocs actifs ou facteur stérique (1) (46).

Nous sommes ainsi amené à parler de l'empêchement stérique en général et de la constante qui en rend compte, dénommée assez fréquemment la « constante P » et qui se définit actuellement comme le rendement des chocs actifs en chocs efficaces, c'est-à-dire le rapport entre le nombre de molécules donnant réellement lieu à l'acte chimique et le nombre de molécules actives.

### *L'empêchement stérique.*

L'empêchement stérique est à l'heure actuelle une des questions les plus confuses de la théorie. Elle paraît, suivant nous, posséder ce caractère par suite de la non discrimination de nombreux facteurs élémentaires dont l'empêchement stérique en général représente la résultante.

Kehrmann [Vavon (47)] pour rendre compte en chimie organique de la diminution de vitesse de réaction avec l'augmentation du degré de substitution d'un groupement fonctionnel réagissant a émis l'hypothèse que l'acte chimique ne peut succéder au choc que si les deux groupements fonctionnels arrivent en contact. Au moins faut-il, suivant les termes du *Pr* Vavon, des conditions telles que les molécules restent unies assez longtemps pour subir un réarrangement réciproque qui permette ce contact. Nous voyons ici réapparaître la notion de durée de choc que nous avons déjà vue lors du transfert. Dans cette conception, la molécule n'est plus, comme dans la théorie cinétique, une sphère parfaite jouissant de propriétés identiques sur toute sa périphérie. La conception d'une

(1) PELZER et WIONER ont pu calculer, *a priori*, d'après les données fondamentales, la valeur de P dans le cas de la conversion du parahydrogène qui est une réaction bimoléculaire.

Ils ont trouvé ainsi :

Si  $k_2$  est la constante de vitesse de conversion :

$$4k_2 = C_{te} \times T^{3/2} e^{-E/RT}$$

$C_{te}$  = constante d'empêchement stérique :

$$C_{te} = C 10^{30} \frac{4\pi b_o^3}{r_o^3} \sqrt{\frac{s}{p}} \frac{k^{3/2}}{u} \sqrt{\frac{3}{4\pi M}}$$

où  $b$  = distance des atomes =  $0,91 \cdot 10^{-8}$  cm.

$r$  = rayon de H =  $0,75 \cdot 10^{-8}$  cm.

$$\frac{u}{k} = \frac{D}{10R} = 5 \cdot 10^3 \quad M = \text{masse} = 1,6 \cdot 10^{-24}$$

$$\sqrt{\frac{s}{p}} = 1,75$$

$p$  = concentration à un instant donné de parahydrogène.

$D$  = énergie de dissociation.

$h$  = quantum d'énergie vibratoire moléculaire.

localisation spécifique de l'énergie est implicitement contenue dans cette hypothèse de base du groupement fonctionnel. Elle commence à s'imposer à l'esprit, conception parallèle à celle qui fait évaluer dans les conditions quantiques, la probabilité pour qu'un nombre donné de quanta d'énergie se trouvent fixés sur un nombre déterminé de vibreurs.

Il nous paraît remarquable que, partant de considérations différentes, des données purement expérimentales de la chimie organique concernant des molécules complexes, concordent au moins dans leurs résultats généraux, avec les données théoriques quantiques récentes qui s'adressent à des molécules simples, ce parallélisme qui paraît possible, conduit à assimiler dans les molécules de la chimie organique le groupement fonctionnel à l'ensemble atomique contenant le plus d'énergie, ou du moins en fixant le plus facilement, ou si l'on fait appel aux idées d'induction intermoléculaires de Perrin (42) à l'ensemble entrant le plus facilement en résonance avec les vibreurs du groupement fonctionnel du partenaire; enfin, d'après ce que nous avons vu, ces groupements fonctionnels doivent pouvoir être assimilés aux facteurs de collision des théoriciens.

Je n'aurai point l'outrecuidance de traiter ici l'empêchement stérique suivant la notion purement organicienne. M. le Professeur Vavon (47) a déjà fait sur ce sujet un remarquable exposé; mais je voudrais cependant montrer que cette théorie de Kehrman, si séduisante et si simple, est en réalité tout à fait insuffisante pour représenter l'ensemble des faits connus. Le nombre élevé des travaux et des théories essayant de rendre compte de cet empêchement stérique est à la fois la preuve de la complexité du sujet et de l'insuffisance de chacune des théories.

Dans l'ensemble des facteurs stériques nous devons distinguer en effet, et ceci dans les molécules simples :

1° Le facteur stérique « interne » ou quantique, correspondant aux facteurs stériques des théoriciens. Il peut être défini comme le rapport du nombre de complexes intermédiaires dissociés, au nombre total de complexes. Ce facteur stérique représente la somme  $(Ac + Bc)$  vue précédemment, ou la probabilité de dissociation, la durée de la vie moyenne du complexe activé. Dans le processus bimoléculaire vrai où la vie du complexe activé est très faible comme nous le verrons et où la probabilité de dissociation est égale à 1, ce facteur doit être négligeable au moins dans les molécules très simples. Dans le processus monomoléculaire où la vie du complexe est longue, comme nous le verrons, et dans tous les cas où la probabilité de dissociation du complexe suivant un mécanisme donné n'est pas égale à 1, par suite de la probabilité d'existence d'un autre mode de dissociation, (perte de chaleur ou de photons comme il se produit en photochimie désactivation par collision avec une autre molécule avant la dissociation), le facteur stérique quantique doit vraisemblablement jouer un rôle non négligeable qui expliquerait certaines discordances et certaines discussions entre les auteurs.

Dans les molécules compliquées de la chimie organique, ce facteur

quantique interne englobe toutes les propriétés dues à la structure interne de la molécule. Son étude se confond avec celle de la chimie organique habituelle.

2° Le facteur stérique de Kehrman, reposant essentiellement sur une notion *mécanique* d'obstruction, théoriquement insuffisante d'ailleurs puisque M. le Professeur Vavon admet en plus un empêchement par chaîne et un empêchement par « affaiblissement de la force » du groupement fonctionnel par la théorie des valences résiduelles; ces deux dernières notions invoquant la structure interne doivent relever des conditions stériques quantiques que nous avons vues précédemment.

3° Le facteur stérique dû à ce que nous avons appelé « l'empêchement énergétique » et qui découle de la théorie de London, Pelzer et Wigner.

Ainsi donc, la notion actuelle d'empêchement stérique est la somme d'au moins 2 notions différents, et le facteur P qui le représente et qui peut être défini généralement comme le rendement des particules activées en particules efficaces, est la résultante d'au moins 3 facteurs partiels dont la discrimination n'a jamais été bien nette jusqu'ici.

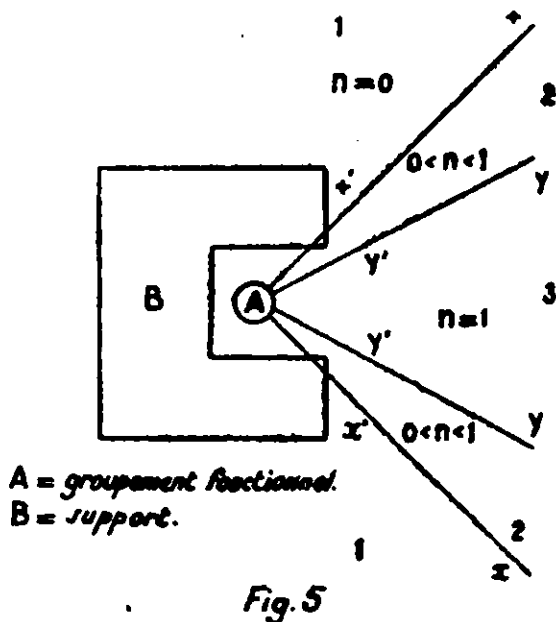
Dans une molécule, c'est le mécanisme le plus rapide relevant d'un de ces facteurs qui conditionnera leur allure expérimentale telle que les variations de vitesse lui obéiront. Sans diminuer la valeur de l'hypothèse de Kehrman nous comprenons quels sont les raisons qui peuvent en limiter la généralité. M<sup>me</sup> Ramart-Lucas en particulier, dans le Traité de chimie organique de Grignard, cite quelques exceptions.

Il nous paraît utile d'insister sur le caractère vague que comporte encore la notion d'empêchement stérique dû pour une grande part, à cette confusion provenant de l'emploi du même mot pour des phénomènes dissemblables.

Nous n'insisterons pas sur le facteur stérique interne, ce serait passer en revue toute la chimie habituelle, ni sur la notion apportée par la théorie de London que nous venons d'étudier. Nous dirons seulement quelques mots de l'hypothèse de Kehrman. Celle-ci rend compte, *a priori*, d'une façon satisfaisante, de nombreux phénomènes expérimentaux montrés en chimie organique. L'obstruction du groupement réactionnel est représentée par l'angle solide sous lequel de la fonction on voit le radical; or ceci ne peut être exact qu'en première approximation; nous pensons que l'on doit remplacer la notion d'une délimitation nette dans l'espace séparant deux zones, l'une de contact possible, l'autre de non contact, par une notion de probabilité croissante de rencontre dans un espace moyen.

Il doit se trouver (*fig. 5*) deux plans que nous représenterons par leur trace  $x'x$  et  $y'y$  et tels que si la direction d'orientation d'approche se trouve dans la région 1, la probabilité de choc soit nulle ( $M=0$ ) comprise entre 0 et 1 si la direction est entre  $x'x$   $y'y$  région 2, ( $0 < M < 1$ ) et égale à 1 si elle est dans la région 3. Ceci nous paraît être une conséquence de la structure moléculaire. D'une part le rayon d'une molécule est extrêmement variable, d'autre

part les atomes forment autant de systèmes vibratoires ; de plus, la molécule est animée d'un mouvement de rotation. On conçoit donc que, même dans les conditions les plus favorables, une interr réaction entre deux groupements fonctionnels ne peut avoir qu'une certaine probabilité d'existence.



Enfin l'hypothèse d'un réarrangement réciproque après l'interréaction (formation d'un complexe activé et réarrangement énergétique), limite l'influence du facteur exclusivement spatial. L'affinité réciproque des deux fonctions entre alors en jeu (problème du transfert). Plus celle-ci sera grande et moins grand sera le facteur d'obstruction mécanique. L'expérience et la théorie montrent donc que d'une façon générale les lois régissant l'encombrement sont extrêmement complexes.

M. le Professeur Vavon a fait remarquer que la distance du radical à la fonction joue un rôle, l'introduction d'un nouveau groupement fonctionnel peut modifier celle-ci « soit par échange direct de forces, soit par une perturbation transmise le long de la chaîne » (Vavon). Tout cet ensemble de facteurs n'est pas encore étudié aujourd'hui, leur discrimination expérimentale est délicate, sinon impossible. C'est dire la difficulté de savoir exactement de combien de facteurs élémentaires P est la résultante.

Cette nature complexe de P a suscité de nombreux travaux que nous allons résumer brièvement.

#### *Valeurs expérimentales de P.*

Dès l'abord de l'étude de P, nous devons distinguer deux limites aux valeurs expérimentales variant d'un ordre de grandeur voisin de l'unité, à des valeurs extrêmement faibles de l'ordre de  $10^{-6}$  à  $10^{-8}$ .

Ces deux catégories de résultats montrant une différence aussi

considérable, indiquent d'une façon flagrante au moins un dualisme dans le mécanisme profond de l'interréaction entre les particules.

### *Valeurs de P voisines de l'unité.*

Pour les molécules ionisées, les valeurs de P sont toujours voisines de l'unité.

En d'autres termes, les collisions entre molécules ionisées possèdent toutes les conditions énergétiques et quantiques demandées. Ce résultat traduit le fait vulgaire que les réactions entre ions sont extrêmement rapides parfois même, comme dans les réactions entre sels minéraux, pratiquement instantanées; il est parallèle à ce que Langevin (48) a montré au début de l'application de la théorie cinétique à la vitesse de recombinaison des particules. Il a pu montrer en effet que l'on pouvait calculer a priori la vitesse de recombinaison des ions en phase gazeuse en admettant que chaque collision est suivie d'union. En d'autres termes l'électro valence, la liaison polaire détermine une grande vitesse de réaction.

Ce fait peut être expliqué, d'une part en admettant que la structure ionique demande pour exister une grande énergie interne, d'autre part que l'attraction qui s'effectue entre les ions de signe contraire augmente le champ d'action du corpuscule et de plus conditionne, outre une orientation d'approche favorable, l'interréaction aisée par une situation réciproque convenable des facteurs de collision.

Enfin nous avons vu que P a une valeur pratiquement égale à 1 dans les molécules simples ayant servi à l'établissement des théories quantiques (H et D). Il semble donc que l'empêchement stérique dans ce cas uniquement « interne » n'intervient pas dans les molécules très simples ou ionisées.

### *Faibles valeurs de P.*

Le problème se présente dans toute sa difficulté quand il s'agit d'expliquer les faibles valeurs de P de l'ordre de  $10^{-8}$  qui se rencontrent dans le cas des molécules neutres et formées d'un assez grand assemblage d'atomes, c'est-à-dire en chimie organique courante.

Nous devons pour cela invoquer les 3 notions fondamentales énoncées plus haut et discriminer leur rôle dans le mécanisme.

J'insisterai peu sur les conditions quantiques internes. Si elles n'interviennent pratiquement pas pour une molécule simple il n'est pas évident qu'il en soit de même dans une molécule complexe; en d'autres termes, il n'est pas évident que cette dernière tombe presque fatalement sur une configuration réactive, avant sa dissociation; « coefficient de transmission pourrait alors être plus petit que 1. Il pourra y avoir, si la vie de cette particule activée est trop longue, soit désactivation par choc avec une molécule normale, soit désactivation ou dissociation spontanées. En outre les conditions quantiques « externes » doivent jouer un rôle.

Si nous ajoutons à cela les conditions exigées par l'hypothèse de Kehrman nous voyons que la petitesse de P peut s'expliquer par l'accumulation de facteurs auxquels doit satisfaire la molécule pour que la réaction se produise.

Ce ne sont pas les seules explications. Hinshelwood, (49) en considérant l'exemple de l'estérification, estime que certaines conditions d'orientations géométriques réciproques des trois partenaires, acide, alcool, catalyseur, devant former, suivant les termes mêmes de l'auteur « une mosaïque compliquée » suffisent à expliquer la petitesse de P, la probabilité d'apparition d'une telle configuration étant faible.

D'après cet auteur, les facteurs quantiques n'interviendraient sensiblement pas. Hückel n'est d'ailleurs pas de cet avis. En résumé, nous voyons que l'empêchement stérique est une notion extrêmement complexe, et dont les facteurs constitutifs paraissent extrêmement difficiles à élucider.

Une autre question intéressante consiste à se demander quels sont les importances relatives de P, Z et E dans les variations de la vitesse. Nous pouvons supposer, *a priori*, que dans des réactions analogues, quand on passe d'un produit moins substitué à un produit plus substitué, d'une amine primaire à une amine secondaire par exemple, le nombre de chocs par unité de temps ne variera pas beaucoup ; en d'autres termes les variations de vitesse dépendent de P, de E ou des deux à la fois mais non de Z. Il a été montré que P est sensiblement constant (1) ou varie peu malgré les variations de température, alors que l'énergie d'activation varie évidemment. (Ceci paraît en désaccord évident avec l'équation donnant la vitesse absolue d'une réaction et où intervient T, dans le facteur  $\frac{k T}{h}$ , mais Hinshelwood (51) a minimisé ce désaccord en légitimant certaines approximations, et Eyring (26) a établi un parallélisme entre les équations d'origine quantique et d'origine cinétique.)

En d'autres termes, le facteur responsable le plus important des variations de vitesse, est l'énergie d'activation (52).

Si les variations de vitesse dépendent uniquement des variations de E et non de celles de P, nous pourrions écrire, P restant sensiblement constant, ou du moins les variations étant négligeables vis-à-vis du terme en exponentiel. T restant constant.

$$\ln V = A - \frac{E}{B} \quad (A \text{ et } B \text{ étant des constantes}).$$

En d'autres termes, la courbe rendant compte des vitesses en fonction des énergies d'activation sera une droite. Si on opère à une température identique mais sur des dérivés de substitution différents, l'expérience a vérifié que, non seulement si l'énergie d'activation augmente la vitesse diminue, mais que de plus P lui-même tend à augmenter. D'ailleurs certains exemples montrent que PZ et E s'accroissent parfois ensemble (53).

(Des résultats intéressants à ce point de vue ont été obtenus par la détermination des changements de vitesse en phase liquide,



ous l'influence de très hautes pressions. C'est ainsi que B. Raistrick, R. H. Sapiro et D. M. Newist (54) ont trouvé ainsi une variation de  $PZ$  et de  $E$  avec la pression telle que la courbe  $E=f(\log PZ)$  est une droite (voir de plus Cohen et W. Perrin (55)).

Hinshelwood explique ce fait en admettant que plus un système a besoin d'énergie pour réagir, plus petit sera le facteur empêchant l'activation. Le fait que des considérations purement énergétiques rendent compte de l'empêchement stérique lui a suggéré que la notion d'obstruction mécanique de Kehrman pouvait peut-être être remplacée par une notion d'énergie à fournir pour *écarter* les groupements atomiques encombrants pour pouvoir ainsi atteindre ensuite le groupement fonctionnel.

Cette énergie à fournir sera évidemment moins grande si le système est porté à un plus haut niveau énergétique, puisque les atomes s'écartent et tendent vers l'état d'atomes libres, comme le montre la théorie de la pré dissociation.

De plus, d'après cet auteur,  $P$  serait le facteur rendant compte de la probabilité d'une bonne orientation lors de l'interréaction jointe à un état interne favorable. Nous avons vu que la constante  $P$  doit être en rapport avec les structures initiales et finales et qu'Hinshelwood pense qu'il est très normal d'expliquer la faible probabilité de conditions favorables, c'est-à-dire la petitesse de  $P$ , par la complexité des conditions à remplir simultanément.

Cependant si les faibles variations de vitesse, par exemple quand on passe d'un dérivé moins substitué à un dérivé plus substitué, toutes les autres conditions étant semblables, ne paraissent pas sensiblement être fonction des variations de  $P$ , mais surtout de  $E$ , il n'en est plus de même quand celles-ci sont extrêmement grandes, par exemple, quand en solution, on passe d'un solvant moins ionisant à un solvant plus ionisant.

Dans ce cas, le facteur  $PZ$  joue un rôle. Encore faut-il y discriminer les rôles respectifs de  $P$  et de  $Z$ .

Il est aisé de comprendre que dans un solvant fortement ionisant, le facteur  $P$  possédant une valeur pouvant varier entre  $10^{-8}$  et l'unité, la vitesse pourra augmenter considérablement. De plus, il faut songer que le caractère ionisé des particules va ajouter encore une cause supplémentaire d'augmentation du nombre des collisions par attraction électrostatique, c'est-à-dire que  $Z$  augmentera. Il faudra alors, non plus considérer le rayon approximatif d'une molécule, mais le « rayon d'action » c'est-à-dire la distance du noyau à partir de laquelle l'attraction électrostatique ne se fait plus sentir. Vavon et Hinshelwood ont commencé d'étudier les variations de la vitesse en fonction des variations de nature des différents solvants, M. le Professeur Vavon a pu montrer récemment expérimentalement que toutes les explications émises jusqu'ici (moment dipolaire, constante diélectrique, solvation, etc...) ne rendent pas compte des phénomènes observés, qui restent inexpliqués pour le moment. De nombreux auteurs ont exprimé des opinions très diverses sur le sujet en particulier R. A. Ogg et O. K. Rice (47 bis). Cule Davies et R. G. Cox (56), C. A. Moelwyn-Hughes (57) Hinshelwood (58) et Brenshede (59).

Brensbede et Hückel ont entretenu sur ce sujet une longue controverse (59 *bis*).

Il faut donc, à l'heure actuelle, et c'est une remarque générale pour toutes les théories cinétiques, accumuler le nombre des résultats expérimentaux. Ce n'est que beaucoup plus tard qu'une théorie générale pourra être émise (1).

L'influence des variations d'énergie d'activation sur la vitesse doit nous inciter à parler de la catalyse. Nous n'insisterons pas sur celle-ci dont l'exposé général même succinct dépasserait le cadre de cette conférence. Nous nous limiterons à dire un mot sur les théories qui ont été proposées et leurs rapports avec la théorie cinétique avec laquelle la catalyse qui est avant tout un effet de vitesse doit avoir des rapports intimes.

Théoriquement, du point de vue de la cinétique, la catalyse peut être expliquée par l'augmentation de la concentration en molécules activées, tous les autres facteurs restant inchangés, ou ce qui revient au même par la diminution de l'énergie d'activation. Hinshelwood (49).

C'est une explication thermodynamique globale. Plusieurs hypothèses chimiques sont invoquées quant à son mécanisme interne. Nous citerons simplement la théorie du complexe intermédiaire basée sur l'hypothèse bien connue de formation d'un corps instable, d'un peroxyde par exemple, restituant l'élément absorbé sous une forme extrêmement réactive, c'est ainsi que le platine restituerait de l'oxygène atomique. On peut se demander jusqu'à quel point ce complexe intermédiaire n'est point analogue au « complexe activé » des théoriciens.

Dans la théorie photochimique, le catalyseur apparaît comme un résonateur augmentant l'absorption des radiations activatrices. Là encore nous sommes en accord avec les théories de la dynamique chimique.

Enfin nous rappellerons l'explication dynamique de la catalyse par manque de compensation entre TAS et  $\Delta H$  (v. p. 768).

## II. L'activation photochimique.

La molécule peut être activée non seulement par interr réaction avec une autre molécule, mais par apport d'énergie sous les formes

(1) Citons cependant parmi les publications récentes BARTLETT P.-D. (60) qui prétend que l'ionisation est le facteur principal dans la théorie de l'action du solvant et S. O. JENKINS (61) qui vérifie dans certains cas la théorie de la relation des vitesses aux potentiels électrostatique (voir aussi BRADLEY R. S. (60 *bis*)). Ajoutons avant de terminer que les variations de vitesses initiales pour les dérivés *cis* et *trans* ont permis, de discriminer parfois ceux-ci. VAVON (47) HÜCKEL (62) W. G. YOUNG D. PRESSMANN et C. D. CORYELL (63).

Citons aussi une théorie de la vitesse fondée sur la diffusion (E. RAJNOWITCH 61 *bis*). CHRISTIANSEN (62 *bis*) en particulier se fonde sur ce qu'il appelle « l'activité interne » d'un atome dans une molécule. Il envisage la réaction chimique comme un phénomène de diffusion intramoléculaire.

les plus variées dont la lumière est une des plus importantes. Aux point de vue théorique et expérimental, cette interr réaction matière-lumière nous paraît être celle qui est, et sera, de beaucoup la plus propre à nous donner une solution sur la nature du mécanisme interne. Au point de vue théorique, les données modernes ont déjà comblé les lacunes existant entre la physique des ondes et celles des corpuscules.

L'interr réaction lumière-matière ne doit pas être foncièrement différente de l'interr réaction matière-matière, c'est l'opinion de Louis de Broglie (64).

Sera-t-il permis à un profane d'espérer qu'un jour une théorie unique rendra compte des interr réactions matière-matière et matière-lumière, dans une synthèse des interr réactions particule-particule, chacune étant un système quantifié plus ou moins complexe, le photon devenant alors la particule la plus simple.

La théorie photochimique avait remporté un brillant succès lorsque Einstein avait pu retrouver grâce à elle la formule de Planck. Mais malheureusement sa généralité a été diminuée car elle conduit à placer dans l'infra rouge des longueurs d'ondes activatrices qui se trouvent en réalité dans l'ultra-violet, de plus, l'énergie fournie serait insuffisante à expliquer la vitesse des réactions. Kassel (2) s'appuyant sur ces faits rejette donc la théorie photochimique ou du moins nie sa généralité. Nous pensons que cet ostracisme est vraisemblablement dû à une lacune encore inapparente de la théorie de l'activation par la lumière, car en général il existe un parallélisme séduisant dans la série des phénomènes d'interr réaction lumière-matière et matière-matière. La spectroscopie, donc l'interr réaction lumière-matière, nous ayant précisément montré la structure de cette matière au « repos », il faut espérer qu'elle pourra nous en indiquer les variations durant l'évolution chimique.

Nous verrons plus loin lors de la désactivation l'immense intérêt que présente l'étude de l'émission de l'énergie lumineuse pour la cinétique chimique puisque nous avons là, justement une énergie aisément mesurable, discriminable et de plus spécifique de la structure moléculaire, manifestation directe, type, d'un mécanisme d'activation ou de désactivation.

Au point de vue expérimental, alors que les différentes énergies d'une réaction chimique sans absorption ni émission de lumière sont souvent indiscernables et ne nous donnent qu'une représentation globale sans pouvoir préciser le détail des répartitions entre les différents mouvements possibles, l'énergie lumineuse au contraire nous permet de distinguer son origine, sa valeur, en un mot de toucher directement le processus intime dans un mécanisme dont elle est soit la cause, soit l'effet d'une façon caractéristique, spécifique.

L'hypothèse d'un parallélisme au moins formel dans l'interr réaction lumière-matière a le mérite de nous suggérer toute une série de relations entre molécules que nous savons exister mais que nous ne pouvons pas mettre en évidence.

Par exemple la théorie quantique élémentaire de l'effet Raman due à Smékal, où cet auteur considère les différents chocs entre

photons et molécules, doit nous suggérer le mode d'interréaction entre les molécules les plus variées, Smékal considère : 1° le choc élastique donnant lieu à la diffusion, sans changement de longueur d'onde, de Rayleigh-Thomson et que nous pouvons sans doute rendre analogue au choc élastique entre deux molécules chimiquement inertes l'une par rapport à l'autre.

2° Le choc inélastique de « première espèce » ou « choc ionisant » entre un photon et une molécule thermodynamiquement stable, choc qui doit être comparable au choc activant de deux molécules, (mais ici, puisqu'il n'existe dans l'effet Raman aucune réaction chimique, l'activation est insuffisante pour dissocier la molécule), choc inélastique entre deux molécules susceptibles de réagir l'une sur l'autre, mais ne possédant pas une énergie cinétique suffisante pour que la réaction se produise.

Dans le phénomène photochimique nous pouvons alors « voir » l'énergie résiduelle  $W_1$  donnée par la relation :

$$W_1 = W - (E_1 - E)$$

$W$  étant l'énergie incidente et  $E_1 - E$  l'énergie gagnée par la molécule d'où :

$$\nu_1 = \nu - \frac{E_1 - E}{h}$$

$\nu_1$  = fréquence de la lumière diffusée.

$\nu$  = — — — — — totale.

c'est l'explication de la raie Stocke, de l'effet Raman.

3° Choc désionisant de troisième espèce. Le choc d'un photon sur une molécule activée, thermodynamiquement instable, procurera la désactivation de celle-ci. Il sera alors comparable au choc désactivant de deux molécules dont l'une est thermodynamiquement instable. Evidemment nous n'avons là qu'un parallélisme qualitatif (1). Nous insisterons plus loin lors de la désactivation sur la réversibilité de l'activation et de la désactivation.

### *Lois de l'activation par photons (2).*

1° *Loi de l'absorption du rayonnement activant.* — Les radiations qui provoquent une réaction chimique doivent être absorbées par le système (Loi de Grotthus-Draper).

2° *Loi d'équivalence d'Einstein.* — On admet que le plus grand nombre de vibrateurs intra-moléculaire interviennent pour prendre part à l'absorption et à l'émission des photons, ces vibrateurs sont quantifiés. La loi de l'équipartition ne s'applique pas. Les molécules ne peuvent exister que dans certains états définis correspon-

(1) Nous renvoyons aux traités généraux par exemple de Jeans (66) DUJARDIN (67), etc...

(2) Voir pour ces questions, « grains de matière et de lumière », J. PARANT (65).

dant à des énergies inégales  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ , etc.,  $\epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ , étant des multiples entiers de  $\epsilon_1$ . Soit deux états  $i$  et  $j$ , initiaux et finaux, définissant une activation. Quand le système est stationnaire,  $n_i$  et  $n_j$ , nombre des molécules dans les états correspondants, sont constants.

En écrivant que le passage de l'état  $i$  à l'état  $j$  (activation) est « forcé » et la désactivation à la fois forcée et spontanée, si l'on admet la loi de répartition de Maxwell-Boltzmann, en tenant compte de la loi de Wien, on aboutit à la conclusion que les énergies  $\epsilon_i$  et  $\epsilon_j$  de la molécule aux deux états initiaux et finaux  $i$  et  $j$  doivent répondre à la relation quantique :

$$\epsilon_i - \epsilon_j = h\nu$$

et l'on vérifie la relation de Planck :

$$\frac{8\pi}{c} \lambda^{-5} \varphi(\lambda T) d\lambda = \frac{\gamma}{\beta} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

*c'est-à-dire que les échanges d'énergie entre le rayonnement et la matière se font par quantum d'énergie rayonnante.*

D'après ces résultats, Einstein avait émis la règle que toute molécule ayant absorbé une énergie  $h\nu$  égale à un quantum doit réagir (68). Le nombre de photons absorbés doit être égal au nombre de molécules réagissantes :

$$\frac{N'}{h\nu} = 1$$

Certaines réactions vérifient effectivement cette théorie, mais elles sont rares, plus généralement il existe un rapport simple.

$$\frac{N'}{h\nu} = K$$

relation extrêmement importante puisqu'elle nous indique que l'énergie d'activation est égale, à la constante  $h$  près, à la fréquence de la lumière activatrice. Ceci nous conduit à admettre un phénomène de résonance dans le transfert d'énergie entre la lumière et la matière, de même résonance dans le transfert d'énergie entre deux systèmes matériels quantifiés.

a)  $K < 1$ , il faut alors admettre que la molécule photoactivée est désactivée avant d'avoir pu donner lieu à l'acte chimique (cas de synthèse de l'ammoniac).

b) Beaucoup plus grand que 1 (parfois de l'ordre de  $10^5$ ) le premier processus élémentaire s'il obéit à la loi d'Einstein est masqué par un processus complexe en chaîne (cas de la formation photochimique de l'acide chlorhydrique), expliquant ce rendement extrêmement élevé [Bodenstein (69)].

En réalité la loi d'Einstein est inexacte, mais non point fausse. Elle devient rigoureuse si on l'exprime ainsi :

« Toute molécule ayant absorbé un photon est activée ».

Il est possible en tenant compte des différents modes de désactivation offerts (v. plus loin) par une molécule activée par la lumière, de calculer le nombre de ces molécules dissociées par quantum absorbé (W. A. Noyes J. R.) (70). Evidemment les phénomènes de dissociation après absorption de photons ne se réaliseront que si l'apport d'un quantum suffit à porter cette molécule à un niveau  $E$  déterminé, mais en photochimie nous saisissons sur le vif toute une gamme de phénomènes dus à des activations insuffisantes où à des désactivations sans dissociation dont nous ne constatons pas expérimentalement les états analogues dans les interractions entre molécules, bien que leur existence soit certaine.

Enfin, il existe bien d'autres modes d'activation de la molécule, collision avec les débris atomiques, rayons  $\alpha$ , rayons cathodiques, rayons X, etc. Nous les citerons simplement.

D'une façon très générale nous dirons que l'activation est :

1° Forcée puisque l'on passe d'un système stable à un système instable ;

2° Produite par la collision d'une molécule avec les corpuscules les plus divers, le mot corpuscule étant pris ici dans le sens le plus général de la physique moderne.

### *Idées actuelles sur l'état énergétique de la particule activée.*

Quelque soit le mécanisme proposé pour expliquer la formation et l'existence d'une particule à haut bilan énergétique, particule pouvant être soit un assemblage polymoléculaire activé (complexe activé), soit une molécule ayant reçu de l'énergie par photon, on peut se demander quel est l'état réel de cette particule instable.

Dans le cas du complexe activé nous avons vu qu'il y avait modification des vibreurs entrant dans le « facteur de collision », c'est-à-dire qu'il y a modification du nombre de degré de liberté, c'est-à-dire du mode de répartition énergétique.

Le complexe activé sera, nous l'avons déjà dit, intermédiaire entre les produits initiaux et les produits finaux.

L'énergie interne de particules énergiquement équivalentes n'est qu'une somme d'états partiels qui peuvent être très dissemblables entre eux bien qu'au total ces particules possèdent une énergie globale identique. On peut en effet admettre, suivant la théorie de Polanyi-Wigoer et suivant le mécanisme d'induction intramoléculaire de Victor Henri (58) qu'à énergie constante la molécule peut distribuer celle-ci entre ses différents vibreurs. En d'autres termes la somme :

$$E = E_T + E_r + E_e$$

sera la même, mais les termes partiels seront différents. Il existe une probabilité pour qu'une configuration soit désactivatrice et détermine un mécanisme qui lui soit particulier. Le temps s'écoulant entre l'état actif et l'état réactif étant la vie de la particule activée.

*Etude expérimentale de l'état  
d'activation de la molécule active ou du complexe activé.*

*La prédissociation.*

Il est possible de connaître expérimentalement l'état d'activation d'une molécule. L'expérience a montré que l'activation qu'elle soit due à une collision ou à une absorption de photons donne lieu à un effet identique. L'activation photochimique aide à nous montrer l'activation par interr réaction intermoléculaire.

Nous avons vu que l'énergie intramoléculaire était quantifiée. Expérimentalement ce fait se traduira par une structure fine des bandes, c'est-à-dire que celle-ci pourront être décomposées en une succession de raies fines. Cette discontinuité est spécifique de la quantification des quantités de mouvements de translation, rotation, vibration à l'intérieur de la molécule. Si une quantification vient à disparaître pour les raisons que nous verrons plus loin, il y a cessation de l'état correspondant de discontinuité spectrale. Suivant la disparition de telle ou telle quantification dans un système vibratoire donné, on en déduira la nature des modifications de l'édifice.

Il a été montré par Victor Henri auquel nous renvoyons le lecteur (71) que si l'on fait varier pour un même corps, la longueur d'onde  $\lambda$ , depuis les grandes longueurs jusqu'à l'U. V. extrême, il se passe un phénomène très général. La structure des spectres se transforme en fonction de  $\lambda$  et évolue depuis la structure fine jusqu'à la structure continue. L'énergie absorbée qui est fonction de  $\lambda$ , variera donc d'un bout à l'autre du spectre, c'est-à-dire que l'absorption d'énergie supprime successivement les différentes quantifications moléculaires et atomiques.

Si l'énergie absorbée est faible, les mouvements restent quantifiés, la molécule reste stable bien que portée à un niveau énergétique plus élevé. Si l'énergie absorbée est plus grande, il y a généralement brusquement, à une limite bien déterminée, une cessation de la quantification de la quantité de mouvement rotationnel de la molécule, mais non des vibrations atomiques ». C'est le phénomène de la prédissociation. Les liens entre les atomes sont relâchés, la molécule se trouve dans un état voisin de la dissociation sans que celle-ci se produise. A ce stade « prédissocié » la molécule sera « sensibilisée ». Les mouvements de vibrations des atomes qui tendent à devenir des atomes libres deviennent plus intenses. La molécule présente une grande affinité chimique. Elle peut à ce stade, pour une cause donnée (désactivation par choc, etc.), perdre son énergie et redonner une molécule normale ou par un gain léger d'énergie se dissocier. Il n'y aura plus à ce moment ni quantification moléculaire ni atomique. Parfois même c'est un groupement d'atomes qui tendra à se détacher, libre il donnera un « radical libre » qui par des réactions secondaires donnera lieu alors à un phénomène complexe.

Born et Franck ont cherché à expliquer théoriquement ces résultats en appliquant la règle de Bohr donnant les conditions de quantification de mouvements périodiques d'un système. Quoiqu'il en soit, cette étude spectroscopique nous permet de voir :

- 1° Les différents états d'une molécule en activation ;
- 2° L'énergie minimum de dissociation ;
- 3° Les états d'énergie électroniques.

En résumé la dissociation se traduit par un relâchement des liens unissant les atomes entre eux qui tendent alors à l'état d'atomes libres. Expérimentalement cette brusque cessation de la quantification se traduit par un spectre continu contrastant avec la structure fine. Victor Henri a démontré qu'il existe des spectres flous, caractéristiques de la prédissociation, qui peut être produite en outre, par des chocs entre molécules différentes (activation par collision), l'élévation de la température et un champ magnétique intense, et qui résulte théoriquement de l'action mutuelle de deux niveaux d'énergie, l'un le niveau énergétique supérieur résultant de l'absorption d'énergie, l'autre un niveau instable correspondant à la dissociation.

Cependant si la théorie laisse espérer des résultats et si on en obtient dans quelques cas simples, en fait l'apparence des spectres est difficile à interpréter ; dans une molécule complexe en effet nous aurons de nombreux vibrateurs donnant des systèmes de bandes extrêmement compliqués, parfois superposés où il sera délicat, de distinguer une dissociation instantanée, une prédissociation ou un niveau énergétique supérieur.

Les prédissociations par la lumière paraîtront encore plus difficile à discerner, si l'on songe que l'on a aussi prédissociation ajoutée par les chocs et désactivation par ces mêmes agents. Dans le cas de molécules à édifice compliqué, la spectroscopie ne donnera donc pas de résultats probants.

Quoiqu'il en soit, nous voyons que nous avons deux notions de base pour nous représenter la structure d'une particule à haut bilan énergétique, d'une part la théorie quantique de Polanyi-Wigner, d'autre part la théorie basée sur l'expérience de Victor Henri.

Rappelons ici que d'après des idées de Franck et Condon (72) on représente l'énergie potentielle ( $E$ ) d'un système biatomique en fonction des distances. L'existence d'un minimum correspond à l'existence d'une molécule stable. Le gain d'énergie d'un photon correspondant à une répulsion constante donc dissociation.

Nous n'insisterons pas sur ces théories qui sont proprement du domaine des théories spectroscopiques : voir la revue d'ensemble de Gallais (73).

Parmi les travaux récents sur la photodissociation on peut citer entre autres Yosivige Hukumoto (74) et Flory (75) qui étudient, le premier la dissociation de quelques molécules, le second la prédissociation de l'oxygène, G. Kerzberg et L. G. Mundie, la prédissociation de quelques molécules diatomiques (77).



## ACTIVATION ET IONISATION.

De nombreux auteurs (voir Lind S, C.) (78) ont cherché à comparer l'ionisation et l'activation chimique. Il semble bien que les deux processus soit de formation d'atomes libres (activation) soit d'ionisation se rencontrent, parfois même se produisent en même temps. Cette question a été en particulier étudiée par Henry Eyring, S. O. Hirshfelder et Hugh. S. Taylor (79), la conversion de l'ortho en parahydrogène par les rayons  $\alpha$  par un mécanisme d'ionisation.

## LA DÉSACTIVATION.

Quelles sont les transformations possibles de la molécule activée, par quels stades et sous quelles formes peut elle perdre l'énergie qu'elle vient d'acquérir. Cette question a été résumée récemment par W. A. Noyes (70) (86).

*Conditions théoriques de désactivation.* — Si la somme de l'énergie  $h\nu$  du photon et des énergies de translation et de rotation

$$\Sigma = h\nu + E^T + E^r$$

est plus grande que l'énergie interne normale, il y aura probabilité de désactivation, celle-ci pourra être :

a) Forcée si la molécule thermodynamiquement instable n'est cependant pas assez activée pour se dissocier spontanément. Il y a un retour provoqué à l'état primitif stable.

b) Spontanée si  $\Sigma > D$ . ( $D$  = énergie de dissociation). On a alors l'acte chimique.

*Les différents stades de désactivation.* — Lorsqu'une molécule capte de l'énergie pour donner une molécule activée, elle passe par différents états. Lorsqu'elle se désactive elle passe de même par des stades successifs. La molécule subit des réarrangements énergétiques déjà connus; pour se dissocier elle doit avoir une certaine configuration interne favorable, le type de désactivation correspondant au mode de répartition énergétique. Il pourra varier énormément puisque la répartition s'effectue au hasard et sera fonction de la structure générale de la molécule ou du complexe activé. Le temps de transformation nécessaire au passage de l'état « actif » à l'état « réactif » sera le « délai de réaction » temps qui pourra être défini comme une fonction de la probabilité qu'a une molécule activée de se trouver dans un état réactif, et qui pourra varier si une molécule activée peut tomber au hasard par l'un ou l'autre parmi plusieurs états « réactifs » qui lui sont possibles.

Ces conditions dans l'étude du processus monomoléculaire, en particulier, dans la « théorie de l'énergie localisée », se trouveront lorsque les quanta d'énergie se grouperont sur un nombre limité de vibrateurs.

La probabilité de se trouver dans un état réactif sera alors la probabilité qu'ont un certain nombre de quanta de se trouver à un moment donné sur le même système vibratoire.

Dans une molécule active nous avons donc deux états énergétiques principaux :

1° Un haut niveau énergétique instable dépendant des conditions d'activation ;

2° Un niveau réactif dépendant pour une part de la structure intramoléculaire.

*Nature de l'énergie émise.* — L'énergie émise pourra prendre les formes les plus variées : émission de photons (fluorescence) (raies anti Stokes de l'effet Raman) d'énergie cinétique moléculaire (chaleur) d'énergie chimique (dissociation).

Cette émission pourra se faire spontanément, par choc (81), par un champ magnétique (82), par la température.

Nous verrons plus loin comment l'on peut expliquer les mécanismes inverses d'activation et de désactivation.

Théoriquement les manifestations spectroscopiques résultent de l'action mutuelle des deux niveaux énergétiques.

1° L'action mutuelle, la différence des valeurs des deux niveaux énergétiques est grande (du niveau supérieur stable au niveau conduisant à la dissociation). On a alors une dissociation spontanée, rapide. Même pour des molécules relativement simples, il y a une cessation rapide de la quantification énergétique, on aura un spectre « diffus » dit de prédissociation ;

2° Si l'action mutuelle des deux niveaux est faible la quantification pourra partiellement cesser. Il y a tout un ensemble de phénomènes spectroscopiques complexes. La spectroscopie ne peut rien donner. Il faut remarquer qu'outre la dissociation spontanée les chocs peuvent intervenir dans le pourcentage de la désactivation, dans ce cas forcée, et qu'expérimentalement on devra travailler à de basses pressions pour éviter ce dernier facteur.

Dans le cas limite de pression nulle, le nombre de quanta absolus absorbés, c'est-à-dire le nombre de molécules activées dans le processus simple idéal, doit être égal au nombre de molécules dissociées (2), plus le nombre de quanta apparaissant en produisant la fluorescence (2). Dans tous les cas une molécule activée doit, ou se dissocier ou donner de la fluorescence ;

3° Si l'action mutuelle des deux niveaux est négligeable on peut du point de vue cinétique, aboutir à l'équation :

$$\frac{k_2}{k_3} \frac{1}{c} + 1 = \frac{\Phi}{1} \quad (80).$$

$k_2$  = vitesse de désactivation spontanée (fluorescence).

$k_3$  = vitesse de désactivation par choc.

$\Phi$  = rendement de dissociation par photon absorbé.

$C$  = concentration de molécules provoquant la prédissociation au choc.

(2) Nous ne voulons pas ici faire toute la théorie de la fluorescence. C'est un phénomène essentiellement spontané, caractéristique de la de la structure moléculaire des corps émetteurs. La radiation émise est indépendante de la radiation excitatrice.

Dans  $k_3$  doivent intervenir :

- a) Le rayon d'action ;
- b) L'efficacité des collisions.

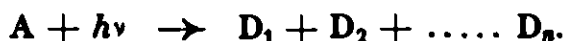
D'autres points de vue ont été donnés sur lesquels nous ne voulons pas insister [voir Noyes (80)] ;

4° Les chocs peuvent provoquer, en plus de la prédissociation, des pertes d'énergie cinétique, rotationnelle, vibrationnelle, électronique, représentant parfois presque toute la totalité de l'énergie acquise avant d'émettre des photons de fluorescence. La dissociation ne peut avoir lieu que par gain d'une énergie additionnelle fournie soit par un photon, soit par un choc supplémentaire. C'est le cas de  $3\text{N}_2 + \text{H}_2$  où il y a désactivation avant dissociation.

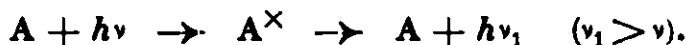
Pratiquement pour une molécule complexe où il existe plusieurs modes possible de dissociation une probabilité de dissociation donnée l'emportera sur les autres qui cependant existeront toujours, si bien que l'on verra rarement en photochimie les produits purs d'une dissociation unique. On aura un mélange avec prédominance d'un produit final.

En résumé une molécule pourra se désactiver ou se dissocier suivant diverses causes : (nous ferons remarquer ici les parallélismes qualitatifs dans les interractions entre photons et molécules, et molécules et molécules) :

- 1° Une dissociation directe après choc activant d'un photon ;



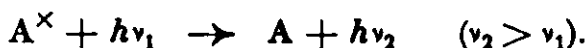
- 2° Une émission de lumière (fluorescence) après choc activant d'un photon ;



- 3° Une dissociation spontanée après un certain laps de temps (vie de la molécule active).



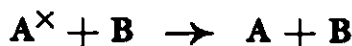
- 4° Une désactivation forcée d'une molécule activée par choc avec a) un photon : émission des raies anti-Stokes de l'effet Raman.



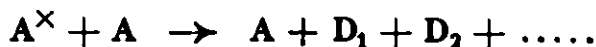
- b) avec une molécule normale de son type ;



- 5° Désactivation par choc avec une molécule étrangère ou avec la paroi ;



- 6° Dissociation par choc avec une molécule de son type ;



7° Dissociation par choc avec une molécule étrangère;



8° Désactivation par activation d'une molécule étrangère;



9° Désactivation par choc avec une autre molécule activée.



Une désactivation pourra être complexe c'est-à-dire être la somme de plusieurs de ces désactivations élémentaires. Le rendement dans certains cas a été calculé par Noyes (70).

Norrish a aussi postulé qu'une molécule activée par un photon peut se désactiver sans choc en transformant directement l'énergie lumineuse en énergie cinétique



Ce postulat a été critiqué par Noyes (70). Il serait l'inverse d'une activation par transformation de l'énergie cinétique en énergie interne.

### *Représentation graphique d'une désactivation.*

L'évolution énergétique lors d'une désactivation a été représentée graphiquement par Perrin (89).

Si l'on met en abscisse le temps et en ordonnées l'énergie, on obtient la figure ci-contre qui s'applique à une activation photo-chimique suivie de fluorescence.

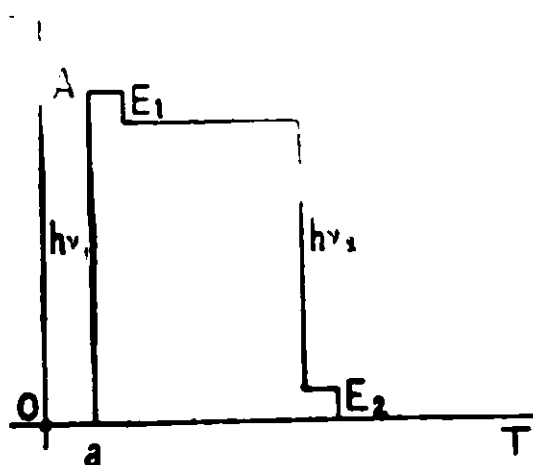


Fig. 6.

1° Montée brusque d'énergie représentée par  $Aa$ , égale à  $h\nu_1$ , par absorption d'un photon de lumière de fréquence  $\nu_1$ ;

2° Cette transformation est faite brusquement, les atomes subissent des oscillations qui s'amortissent, cette légère énergie se transforme en chaleur, d'où perte d'énergie égale à  $E_1$ ;

3° La molécule émet le photon de fluorescence d'énergie  $h\nu_2$  ;

4° Une petite portion  $E_2$  est dissipée sous forme de chaleur.

La molécule a repris son état normal.

Il peut exister beaucoup d'autres graphiques, chacun correspondant à un mécanisme d'activation et de désactivation donné.

Outre ces facteurs, la dissociation et la désactivation peuvent être réalisées aussi par action de champs électriques ou magnétiques.

*L'induction forcée* : Certaines substances incolores peuvent inhiber la fluorescence ; ce sont en général des réducteurs. Ces derniers possèdent un électron facilement détachable. J. Perrin admet que la molécule fluorescente se désactive en arrachant celui-ci et en projetant avec une énergie cinétique égale à l'énergie d'activation diminuée de l'énergie d'ionisation de la molécule désactivante. Perrin étend les effets de cette théorie à l'anticatalyse, la catalyse, le pouvoir antioxygène.

*Activation* : Inversement il peut se faire une activation par induction. Deux molécules synchrones, *à une certaine distance l'une de l'autre*, peuvent voir diminuer leur énergie cinétique qui se transforme alors en énergie interne ; c'est l'activation par induction intermoléculaire.

*En résumé* si l'on considère l'ensemble des schémas de dissociation que nous venons de voir, nous remarquerons qu'ils peuvent être classés en deux groupes correspondant :

1° A une désactivation forcée par collision avec une autre particule, le mot particule étant pris ici dans le sens le plus large de la physique actuelle, désactivation commune à toutes les molécules possédant un niveau énergétique plus élevé que le niveau normal, mais pouvant être inférieur à celui de l'énergie critique d'activation ;

2° A une désactivation spontanée, caractéristique des molécules possédant un niveau énergétique supérieur au niveau de l'énergie de dissociation et dont la modalité varie avec la configuration énergétique « dissociative ». Ce serait un processus typiquement monomoléculaire et où certains auteurs tels Einstein ont pensé voir une analogie avec la désintégration radio-active, ce qui est inexact, mais il faut plutôt voir un parallélisme avec l'effet Auger.

Je n'insiste pas sur le mécanisme de la désactivation avec émission de lumière qui est à la base des théories spectroscopiques et qui a remporté tant de succès depuis Bohr, Sommerfeld, etc.) j'insisterai simplement plus loin, sur son importance en cinétique.

### *Réversibilité des mécanismes d'activation et de désactivation.*

Dans un système statique, au repos, il y a équilibre entre les molécules normales et les molécules actives, c'est-à-dire que la probabilité d'activation est égale à la probabilité de désactivation qui s'effectue par le mécanisme inverse de celui de l'activation. C'est le principe de microréversibilité ou principe de la balance détaillée. Nous en avons un exemple dans la théorie quantique simple de Smékal de l'effet Raman. C'est ainsi que tout choc inélastique de première espèce sous-entend la possibilité d'existence

du choc de seconde espèce. Ils doivent dans l'équilibre thermique avoir la même importance suivant la théorie de Klein et Rossland. Perrin s'exprime en ces termes.

« Dans l'équilibre thermique les processus inverses d'activation et de désactivation par interr réaction avec une molécule, un atome ou un électron (1), doivent avoir exactement la même importance (Klein et Rossland). Et cette compensation doit être rigoureuse, non seulement d'une façon globale, mais aussi pour chaque type précis de mécanisme et pour le mécanisme exactement inverse, car deux tels mécanismes sont vraisemblablement les seuls dont on ne puisse pas faire varier indépendamment les probabilité » (2).

Ceci est exact pour un système en équilibre, c'est-à-dire pour un système ne dépassant pas le seuil d'énergie, c'est-à-dire encore n'évoluant pas chimiquement.

Si ce niveau d'énergie d'activation est dépassé, le processus de désactivation peut être extrêmement différent de celui de l'activation. Alors que dans le cas précédent, le départ d'énergie s'effectuait sur un ensemble de vibrateurs non modifiés ; nous avons ici modification du système, redistribution des vibrateurs, et c'est au fond sur un système différent que s'effectue la perte d'énergie.

*Application de la désactivation avec émission de lumière.  
Spectroscopie et cinétique.*

Nous voudrions en particulier insister sur le dernier phénomène de chocs entre molécule activée (p. 790) qui nous paraît illustrer l'aide que peut apporter une technique photochimique extrêmement poussés.

M. Audubert (84)] a mis au point un « compteur de photons » permettant de déceler et de mesurer une radiation de faibles longueurs d'ondes (dans l'ultra-violet extrême) et d'intensité infime.

Grâce à cet appareil on a pu montrer :

1° Que de nombreuses réactions parmi les plus vulgaires donnaient lieu à une émission de lumière (neutralisation de l'acide sulfurique par la soude) ainsi que certaines réactions d'oxydation ;

2° Que dans certains cas (thermolyse des azotures), c'est un groupement atomique qui est responsable de l'émission de quanta de lumière, en particulier ici le groupement azoté. Ainsi cette photochimie extrêmement précise permet non seulement de déceler et de mesurer une luminescence faible, mais encore de discriminer le groupement atomique qui est spécifiquement responsable de cette émission.

De plus celle-ci étant formée de grands quanta d'énergie correspondant à une chaleur moléculaire de 160.000 calories, M. Audubert a pu expliquer ce phénomène en admettant l'existence de

(1) Et nous ajouterons un photon.

(2) Il peut sembler que le caractère de simplicité d'un processus soit en rapport avec son caractère réversible. Planck (25) dans son livre « Initiations à la physique » démontre en effet un tel résultat, ainsi que sa généralité.

molécules activées dans un état méta stable possédant une grande vie moyenne leur donnant une probabilité de rencontrer une autre molécule activée méta stable. La production de ces grands quanta serait due au choc de ces deux molécules à haut bilan énergétique. Évidemment, bien qu'elle existe, l'éventualité d'une telle collision est faible et, ne doit être effectivement décelable qu'à des concentrations élevées en réactifs ce que l'expérience vérifie. Nous voyons un cas où une nouvelle technique photochimique permet d'établir l'hypothèse d'un nouveau mécanisme.

Nous avons déjà dit l'importance qu'il fallait attribuer à l'inter-réaction lumière-matière sous toutes ses formes, et en particulier aux désactivations avec émission de lumière (chimie-luminescence, fluorescence, etc.). L'étude théorique du processus chimique étant impossible dans l'état actuel des mathématiques, seule l'expérimentation peut faire progresser la cinétique. Les méthodes optiques paraissent les plus aptes à pouvoir résoudre le problème puisque nous possédons dans la lumière émise une énergie décelable et mesurable facilement, et comme nous venons de le voir caractéristique d'un groupement atomique défini. Jusqu'à présent les résultats spectroscopiques concernent surtout la structure de la matière dans un milieu en équilibre, il semble que l'application de cette technique et d'une façon générale toute détermination physique à un milieu *en évolution chimique* doit donner des renseignements précieux pour la cinétique. Par exemple, et c'est une idée de M. Audubert, l'étude d'un effet Raman *pendant* une réaction chimique paraît être intéressant bien qu'elle paraisse difficile à réaliser. Il faudra en effet, ceci est la condition fondamentale, que la réaction soit lente, d'où une émission de lumière extrêmement faible nécessitant un temps de pose extrêmement long. Il faut donc un appareil extrêmement sensible. Il y a là une sorte de contradiction expérimentale. Peut être le compteur de photons de M. Audubert permettra-t-il de résoudre le problème. L'écueil technique réside dans la complexité spectrale possible, ainsi que tendent à le suggérer les résultats fournis par la prédissociation. Quoi qu'il en soit d'une façon générale cette émission spontanée ou provoquée de lumière pendant une réaction est un phénomène extrêmement intéressant, qui à l'heure actuelle s'utilise de plus en plus dans la recherche cinétique, [voir par exemple Noyes W. A. et Henriques F. C. (85). C'est à ce genre de recherche qu'il faut rattacher le travail récent de Coppens (86) sur l'étude spectrographique de la combustion lente du méthane.

Enfin il faut mentionner les travaux de Franck, Condon, Hund-G. B. Kistiakowsky (87) sur l'émission de lumière lors de la formation de certaines molécules.

A un autre point de vue mais cependant dans le cadre des techniques expérimentales autorisant beaucoup d'espoir, dans la détermination en phase gazeuse des différents mécanismes d'un système en évolution, il faut citer la méthode de Thomson (88) de détermination des poids atomiques à partir des rayons positifs, qui permet de déceler des corps ayant  $10^{-1}$  secondes d'existence.

D'après les résultats fournis par la méthode de Thomson il

semble que la valence concerne un état de plus grande stabilité, la détection dans  $\text{CH}_4$  de l'existence de  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , montrant que dans des formes extrêmement fugaces la valence du carbone peut prendre des valeurs variables. On retombe alors sur la notion de radicaux libres dont l'existence a été démontrée par Paneth dans une expérience célèbre, et qui jouent un rôle primordial dans la théorie générale de la réaction chimique c'est-à-dire dans le phénomène complexe.

### *Le mécanisme intime de désactivation.*

Perrin a cherché à élucider le mécanisme de la désactivation en se basant sur ce fait que le pouvoir fluorescent décroît quand la concentration en corps fluorescent augmente.

Ce fait peut être expliqué en admettant que l'énergie de notre molécule, qui pourrait être émise sous forme de photons (fluorescence) se transforme en énergie cinétique lors du choc avec une molécule normale. Or, d'après J. et F. Perrin « ce n'est pas un choc », au sens propre du mot, mais une interr réaction, la distance calculée entre les molécules étant bien supérieure à la distance moyenne de leurs centres. De plus pour que la désactivation ne soit pas fluorescente, il est nécessaire que les molécules puissent s'écarter violemment, pour que l'énergie puisse devenir cinétique, ce que l'expérience a montré. Perrin (38) en rend compte en admettant que l'interr réaction moléculaire appelée « choc non élastique » est une induction électromagnétique intermoléculaire. Cette induction moléculaire se fera entre circuits synchrones, c'est-à-dire pouvant prendre la même fréquence. Or, deux circuits peuvent être synchrones en étant loin d'être identiques, c'est-à-dire qu'une molécule A pourra être désactivée par une molécule B très différente, mais pouvant prendre une énergie d'activation égale ou voisine de celle qui peut activer la molécule A ; spectroscopiquement une induction moléculaire par résonance se produira entre espèces chimiques possédant des bandes d'absorption voisines.

Si l'on applique cette conception à la chimie organique, nous dirons que deux groupements fonctionnels peuvent réagir l'un sur l'autre si certains de leurs atomes constituants peuvent former des systèmes synchrones.

### ETUDE DES PRINCIPAUX PROCESSUS SIMPLES.

Sous le nom de processus simples on entend jusqu'à présent les processus mono, bi et tri moléculaires. Nous allons voir qu'en fait le seul processus réellement simple doit se rencontrer vraisemblablement, s'il existe, dans le processus bimoléculaire, les processus mono et trimoléculaires étant en réalité les types les plus simples de réactions complexes ; en particulier dans le premier cas le caractère élémentaire qui leur est attribué étant plutôt dû au souvenir des premières théories émises pour les expliquer. Nous rappellerons ici que toutes les théories quantiques générales exposées



an début, sauf la théorie de l'énergie localisée que nous allons étudier, s'appliquent au processus bimoléculaire. Je me permet d'ouvrir ici une parenthèse et d'empiéter quelque peu sur la conférence de M. Letort en définissant l'ordre et la molécularité (1).

Suivant Tolman (89) et Kassel, si la vitesse d'une réaction :



est représenté par l'équation :

$$v = - \frac{d(A)}{dt} = (A)^x (B)^y (C)^z$$

l'ordre est par définition :

$$M = x + y + z$$

$x, y, z$ , n'étant pas forcément identiques aux nombres  $m, p, q$  de l'équation (1). C'est un chiffre expérimental pouvant varier avec les conditions de milieu, et dans la notion duquel n'entre aucune hypothèse; c'est un résultat de laboratoire. La réaction peut avoir un ordre entier, fractionnaire, nul ou même ne pas avoir d'ordre. M. Letort (90) en particulier a apporté une notion tout à fait nouvelle et tout à fait précieuse de cette grandeur expérimentale (1).

La molécularité est le nombre de molécules devant effectivement entrer en collision dans un processus simple pour que la réaction se produise.

Autrefois l'ordre et la molécularité étaient confondus; une réaction où paraissait entrer une seule molécule (réaction monomoléculaire) était d'ordre 1, une réaction bimoléculaire d'ordre 2, etc., (2) l'ordre étant donné par l'équation :

$$V = - \frac{dc}{dt} = k C^n \quad \begin{array}{l} k = \text{Cte de vitesse.} \\ C = \text{concentration.} \end{array}$$

Dans les conceptions modernes, la molécularité et l'ordre sont deux valeurs dont les significations sont absolument étrangères. Au contraire de l'ordre, la molécularité est essentiellement une quantité représentant une conception théorique résultant d'hypothèses sur le mécanisme intime, c'est évidemment un nombre entier égal à 1, 2, au grand maximum à 3, car la probabilité de rencontre de trois molécules est extrêmement faible.

Alors qu'il y a seulement quelques années une réaction était « monomoléculaire » par exemple parce que seule la concentration

(1) J'ai volontairement écourté cet exposé sur l'ordre de la molécularité, ce sujet entrant plus particulièrement dans le cadre de la seconde conférence.

(2) Cette confusion provient sans doute du fait qu'auparavant le terme molécule était pris dans le sens de « molécule gramme », alors que maintenant ce terme est pris dans un sens de particule chimique.

d'un réactif variait (par exemple en présence d'un grand excès d'un second réactif), suivant l'équation :

$$V = - \frac{dc}{dt} = KC$$

(et d'une façon générale d'ordre  $n$  quand) ;

$$V = - \frac{dc}{dt} = kC_n.$$

Les définitions modernes soulignent que cette prétendue monomolécularité ne peut se soutenir puisqu'il faut au moins le choc de deux molécules, une du réactif envisagé, et une du partenaire pour que la réaction se produise ; elle est donc au moins bimoléculaire suivant les définitions actuelles. Une réaction monomoléculaire doit provenir du fait d'une seule molécule, dimoléculaire du choc de deux molécules, par exemple, nous dirons que l'évolution d'une concentration  $C$  de  $A$  suivant l'équation :

$$V = - \frac{dc}{dt} = kC.$$

En présence d'un grand excès d'un réactif dans la réaction  $A + B \rightarrow C$  est une réaction évidemment bimoléculaire obéissant expérimentalement à l'ordre 1.

On distinguera ainsi des réactions :

|                  |                                            |
|------------------|--------------------------------------------|
| monomoléculaires | $A \rightarrow B$                          |
|                  | $A \rightarrow B + C \dots\dots + D$       |
| bimoléculaires   | $A + B \rightarrow C$                      |
|                  | $A + B \rightarrow C + D \dots\dots M$     |
| trimoléculaires  | $A + B + C \rightarrow D$                  |
|                  | $A + B + C \rightarrow D + E \dots\dots M$ |

### *Processus monomoléculaire.*

Dans le processus monomoléculaire, dans les conditions normales tout se passe à notre échelle expérimentalement comme si une seule molécule se décomposait spontanément. Suivant les idées anciennes, ce processus étant du premier ordre impliquait la participation d'une seule molécule à l'acte chimique intime. D'où venait l'énergie ? L'hypothèse radio-chimique fut alors créée mettant cette source dans la radiation lumineuse, mais devant son manque de généralité, il fallut alors recourir à l'activation par collision.

Nous allons étudier successivement ces deux théories.

### *Hypothèse radio-chimique.*

L'hypothèse radio-chimique fut élaborée par Frantz (93), surtout par Perrin (94) et ensuite par Lewis (95) Frank, Cario.

L'énergie d'activation est fournie par une radiation, comme nous l'avons vu, l'énergie absorbée par un vibreur est égale à un quantum  $h\nu$ .

$$W = h\nu.$$

Le succès de cette théorie est la démonstration de la célèbre formule de Planck. Voir en particulier Job (96).

Malheureusement le calcul conduit à placer dans l'infra-rouge les longueurs d'ondes activatrices, alors que l'expérience montre au contraire que c'est la partie chimiquement la moins active du spectre ; c'est la base de la critique de Kassel. Enfin l'énergie apportée par la lumière ne semble pas suffisante pour expliquer la vitesse, cette critique tombe d'ailleurs si l'on admet la production d'une réaction par chaînes.

Comme nous l'avons vu, l'hypothèse radiochimique admet actuellement que l'énergie de rayonnement absorbée par les molécules est égale à leur rendement de fluorescence dans les régions du spectre telles que la somme des quanta absorbés soit égale à l'énergie d'activation.

Le manque de généralité de l'hypothèse radiochimique a forcé alors à revenir à l'hypothèse d'apport d'énergie par interr réaction avec une autre molécule, mais il fallait expliquer cette grave contradiction : comment un processus devenu évidemment biparticulaire pouvait-il être représenté par un schéma du premier ordre, (c'est-à-dire suivant les idées du temps, ne faisant intervenir qu'une seule molécule, puisqu'à ce moment l'ordre et la molécularité étaient confondus).

Ce dilemme a été résolu grâce à l'hypothèse de Lindemann, mais alors il faut abandonner l'idée de simplicité inhérente à la dénomination. Le processus monomoléculaire devient un des premiers exemples de processus complexes. Enfin l'ordre et la molécularité prennent forcément deux significations bien distinctes.

### *Hypothèse de Lindemann. Théorie simple d'Hinshelwood.*

L'hypothèse de Lindemann (97) admet que la vie de la molécule active est longue, plus longue que la durée moyenne entre deux chocs, c'est-à-dire que le nombre de molécules réactives est extrêmement faible. Elle a permis de construire la théorie du processus dit « quasi-moléculaire ».

Le processus d'activation se fait par collision, c'est un mécanisme du second ordre donnant des molécules activées, mais comme nous l'avons vu, il se passe un certain temps (délai de réaction) entre l'activation et la dissociation. Pendant ce « délai de réaction » succédant à l'activation, la molécule passe par une série d'états énergétiques, de façon continue suivant la mécanique classique, discontinue suivant la mécanique quantique, mais quelques états seuls sont réactifs. La molécule peut donc donner lieu à divers processus ; elle peut soit :

1° Tomber directement sur un état réactif (1), il y a réaction ;

2° Sur des états non réactifs, cas dans lesquels elle doit passer par une série d'états avant de se dissocier ;

3° Durant ce stade d'évolution, être désactivée par choc avec une autre molécule.

Le calcul montre que la probabilité de dissociation d'une molécule activée est extrêmement faible lorsqu'elle a subi un choc durant ce cycle énergétique. Toute collision d'une molécule activée est désactivatrice, si bien qu'en somme une réaction monomoléculaire est la somme de trois processus successifs, ce qui nous montre que son appellation « simple » est bien relative.

1° Une activation suivant un mécanisme bimoléculaire traduit par un schéma cinétique du deuxième ordre ;

$$k_1[A]^2$$

2° Une désactivation par chocs entre molécules actives et normales suivant un processus bimoléculaire suivant le schéma ;

$$k_2[A^\times][A]$$

3° La réaction de dissociation monomoléculaire proprement dite :

$$k_3[A^\times]$$

A l'équilibre les vitesses d'activation et des activations sont égales :

$$k_1[A]^2 = k_2[A^\times][A] + k_3[A^\times] \quad (2)$$

$$\text{d'où} \quad A^\times = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad \text{et la vitesse} = k_3 A^\times = \frac{k_3 k_1 [A]^2}{k_2 [A] + k_3}.$$

La concentration en molécules activées est faible. Admettons dans un premier cas que le processus monomoléculaire soit négligeable devant l'activation et la désactivation par collision, c'est-à-dire que  $k_3$  soit négligeable devant  $k_2[A]$ , c'est-à-dire au point de vue du mécanisme réel que la durée entre deux chocs soit beaucoup plus courte que la vie possible de la molécule activée, on aura :

$$A^\times = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A]} = \frac{k_1}{k_2} [A].$$

$$V = - \frac{d(A)}{dt} = k_3[A^\times] = k_3 \frac{k_1}{k_2} [A] = K[A].$$

Nous avons donc un processus du premier ordre.

(1) Il peut exister plusieurs états réactifs distincts correspondant chacun à des produits finaux différents.

(2) Nous avons vu plus haut, qu'il y a, dans un système en équilibre, réversibilité des mécanismes d'activation et de désactivation. Le terme  $k_3[A^\times]$  représente ici le mécanisme d'évolution spontanée de la molécule activée échappant à la réversibilité.

*Le processus quasi-monomoléculaire.*

Une objection se présentait. Si on se placait à de basses pressions, la fréquence des collisions allait diminuer. La durée entre deux chocs pouvait devenir plus grande que la vie moyenne de la molécule activée, à pression assez basse, la désactivation forcée par collision devait devenir négligeable devant la désactivation spontanée d'une molécule activée,  $k_2A$  devenait négligeable devant  $k_3$ , c'est-à-dire que si la pression était extrêmement faible nous avions :

$$\frac{d(A)}{dt} = K_1[A]^2$$

Nous aurons un schéma cinétique du deuxième ordre.

$$K_1 = \frac{k_3 k_1}{k_2}$$

Or, il est extrêmement remarquable que l'expérience ait montré qu'effectivement une réaction d'ordre 1 tendait vers l'ordre 2 à des pressions assez faibles. Ce qui était une objection devenait un appui à la théorie.

C'est une vérification générale très belle en phase gazeuse pour les réactions dites monomoléculaires.

*Rôle des gaz inertes.* — Si on travaille à des pressions très faibles, telles que l'ordre tende vers 2, il suffit d'ajouter un gaz inerte dans les conditions d'expérience, tel que l'hydrogène, c'est-à-dire d'augmenter la probabilité du nombre de collisions désactivatrices, c'est-à-dire de se remettre dans les conditions de travail à plus haute pression avec un intervalle réduit entre deux chocs, ou encore si l'on veut, ne plus rendre  $k_2A$  négligeable devant  $k_3$ , pour qu'un mécanisme du premier ordre réapparaisse. L'expérience montre qu'en effet la caractéristique d'une dissociation du premier ordre apparaît alors.

Pour le montrer (cas de l'éther diméthylque), on établit le graphique suivant : en ordonnée on porte les pressions initiales  $p_0$  et en abscisses la valeur  $1/t_x$ ,  $t_x$  étant le temps nécessaire pour décomposer une fraction  $x$  de la quantité initiale.

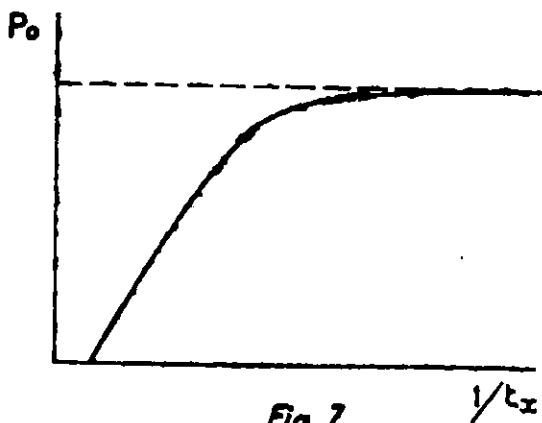


Fig. 7

On obtient un graphique représenté grossièrement comme le montre la figure aux pressions les plus élevées.

$t_r$  est indépendant de  $P_0$ .

On obéit donc à la loi des réactions de premier ordre, *and* c'est une propriété caractéristique.

$$-\frac{d(A)}{dt} = kA$$

mais au-dessous on voit que grossièrement on peut mettre :

$\frac{1}{t_r} = kp_0$ .  $k$  étant une constante. C'est une relation d'une réaction du second ordre.

On obéit donc à la loi :

$$-\frac{d(A)}{dt} = k'A^2$$

L'endroit de la cassure dans la courbe, définie d'ailleurs avec très peu de précision, permet d'après l'équation d'Hinschelwood de calculer le nombre de degrés de liberté mis en jeu dans l'activation. On peut écrire sans une grande erreur que la vitesse de réaction est égale à la vitesse d'activation. Le nombre de degrés de liberté mis en jeu est calculé d'après la formule Hinabelwood donnant le nombre de chocs tels que l'énergie distribuée suivant  $V$  degrés de liberté soit inférieure à  $E$ .

Malheureusement la valeur de  $V$  trouvée est généralement très grande, les transferts d'énergie étant difficiles il est peu probable que l'énergie puisse se transmettre en un temps extrêmement court ( $10^{-10}$  secondes) sur un grand nombre de vibreurs.

L'influence des gaz chimiquement inertes dans les conditions de l'expérience est retrouvée généralement, mais l'hydrogène jouit d'un pouvoir absolument spécial, beaucoup d'autres gaz lui ont été comparés mais n'atteignent pas son efficacité, fait qui est expliqué en admettant que les transferts d'énergie se font même mieux avec lui (1). A l'heure actuelle il est encore difficile d'expliquer pourquoi l'hydrogène par les gaz de réaction jouissent d'un pouvoir que n'ont pas les autres (hélium, etc...).

(1) L'action des gaz inertes est en relation étroite avec le transfert d'énergie entre deux espèces de molécules. En solution les molécules du solvant doivent jouer le rôle de « gaz inerte ». Il nous semble donc que les variations de vitesse observées dans le cas de solvants différents et qui ébaissent a de nombreux facteurs doivent être en rapport avec les transferts d'énergie entre leurs molécules du solvant et les molécules réagissantes lors de l'activation et de la désactivation.

Si le transfert d'énergie est fraction dt la formation d'un complexe intermédiaire suivant ce que nous avons vu plus haut. les différences de vitesse avec les différents solvants serait donc fonction de la formation et des propriétés d'un assemblage molécules réagissantes + solvant, complexe dont la formation et la stabilité régleraient la vitesse. Nous avons déjà vu lors de l'étude de l'empêchement stérique, les difficultés d'une telle étude.

En résumé, il existe donc des réactions monomoléculaires dont l'ordre peut être égal à 2, quand la durée de vie d'une molécule activée est plus longue que la durée moyenne entre deux chocs. Il y a donc ici discrimination entre l'ordre et la molécularité.

Hinshelwood a proposé d'appeler les réactions répondant à ce mécanisme complexe « réactions quasi monomoléculaires ». Le processus bimoléculaire en devient la limite lorsque la vie de la molécule activée est extrêmement brève. La notion de mécanisme « quasi monomoléculaire » est l'une des acquisitions les plus importantes de la cinétique moderne par le rapport qu'elle nous révèle entre la durée de vie d'une particule activée et les manifestations expérimentales.

Certains auteurs ont pensé que le processus monomoléculaire de dissociation proprement dit pouvait être comparé à la désintégration radio-active. Dans les deux cas nous avons dissociation spontanée d'un ensemble atomique sans intervention extérieure. Mais d'après Hinshelwood (51) il ne semble pas que ce parallélisme puisse être soutenu car, « si l'on peut trouver une relation entre la probabilité de dissociation et l'énergie des rayons alpha, il ne semble pas qu'il y ait des rapports comparables entre la vitesse de réaction et la chaleur dégagée ». Il semble que l'hypothèse la plus féconde serait celle de la prédissociation de Victor Henri et la comparaison avec l'effet Auger.

En tout cas la théorie du processus quasi monomoléculaire nous apporte une vue séduisante du mécanisme chimique, en expliquant l'existence des processus mono, bi et nous le verrons, trimoléculaires, par la durée d'existence plus ou moins longue d'une particule activée.

Dans la réaction monomoléculaire où la vie de celle-ci est longue, il y aura, en plus de la désactivation spontanée proprement dite suivant le schéma principal, une probabilité de dissociation suivant plusieurs mécanismes possibles différents et un risque de désactivation par collision avant la dissociation.

Dans le processus bimoléculaire, la vie extrêmement courte de cette particule lui donnera peu de chances d'être désactivée par choc avant sa dissociation, celle-ci se fera à cause même de sa rapidité suivant un processus unique indiquant une probabilité extrêmement grande de formation d'un type déterminé de dissociation.

Enfin, nous verrons que le processus trimoléculaire s'explique par la formation d'un complexe activé à vie longue, créé par l'union de deux molécules identiques, stabilisé par un choc désactivant avec une troisième molécule.

### *Critiques de l'existence du processus quasi-monomoléculaire*

Le mécanisme quasimonomoléculaire a une existence discutée, bien que ce doute ne soit pas généralement admis.

Christiansen et Kramers (99) se basent sur le désaccord entre la vitesse calculée d'après le nombre de chocs efficaces et la vitesse

des réactions quasi-monomoléculaires. Certaines de celles-ci seraient dues à des phénomènes complexes, à une « chaîne énergétique » suivant Semenoff qui considère ce processus comme extrêmement général. Nous avons vu précédemment que cette conception aboutissait à reviser tous les principes de la cinétique par le doute qu'il jette sur la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann appliquée à un milieu en réaction. Pease R. N. (100) critique l'hypothèse de Lindemann comme manquant de base expérimentale, l'isomérisation du cyclopropane en propylène étant peut être le seul exemple connu. Ogg et Rice y ajoutent l'isomérisation des nitriles et la décomposition de l'azométhane.

### *Hypothèse de l'énergie localisée.*

L'hypothèse de Lindemann, théorie élémentaire du processus monomoléculaire, a reçu une traduction mathématique, due à Rice, Ramsperger (11), Kassel (2).

Dans le processus monomoléculaire, l'activation se fait par choc entre molécules identiques. Le choc va donc être élastique et produira une variation de l'énergie interne par modification passagère des états vibratoires de l'atome, retournant après un certain laps de temps (délai de réaction) à l'état normal en passant par une série de d'états énergétiques. L'énergie interne sera surtout fonction du nombre de vibrateurs et de leurs degrés de liberté. D'après les auteurs la dissociation est due à l'énergie vibratoire de certains vibrateurs de la molécule sans énergie d'excitation électronique ni de rotation. La molécule polyatomique est assimilée  $\alpha-3$  ( $n-2$ ) vibrateurs,  $n$  étant le nombre d'atomes ayant tous la même fréquence calculable à partir de l'énergie interne.

Il faut évaluer.

1° La répartition des molécules dans tous les états énergétiques possibles, si l'on admet que la vitesse d'activation est égale à celle de la désactivation, celle-ci étant entraînée par un choc ;

2° La probabilité pour qu'au moins  $p$  quanta de vibration soit sur un même oscillateur. On admet donc une localisation de l'énergie vibratoire nécessaire à la réaction. Cette répartition permet de calculer la vie de la molécule active, entre sa forme « active » et sa forme « réactive ».

Les résultats mathématiques permettent de retrouver les résultats expérimentaux, en particulier les variations de l'ordre en fonction de la pression.

Il faut remarquer que la théorie de l'énergie localisée, traduisant pour le processus monomoléculaire la théorie de Polanyi-Wigner sur la répartition énergétique, n'explique pas certains processus monomoléculaires sur des molécules simples comme  $F_2O$ . On a invoqué le rôle de vibrateurs transmettant plus ou moins l'énergie. En réalité le mécanisme interne monomoléculaire n'est pas bien connu.



*Exemples de réactions réputées monomoléculaires.*

Ce sont des décompositions thermiques de gaz tels que l'aldéhyde propionique, les éthers diméthyliques et diéthyliques, l'azométhane,  $N_2O_4$ .

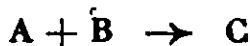
On trouvera dans l'ouvrage de Letort (1) (2<sup>e</sup> partie) une bibliographie complète des études cinétiques sur les décompositions de vapeurs.

*Processus bimoléculaire.*

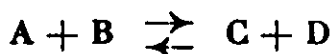
Nous aurons un choc inélastique, donc échanges des énergies internes entre les molécules. Le plus grand nombre possible d'oscillateurs va concourir à fournir l'énergie, le transfert doit être rapide, la réaction élémentaire aura lieu instantanément, la répartition de l'énergie dans les vibrateurs et le nombre de degré de liberté auront peu d'importance.

Remarquons d'ailleurs que certains auteurs tiennent compte de la durée de choc bimoléculaire.

La réaction bimoléculaire pure :



n'est pas connue. Seule c'est la somme de deux réactions bimoléculaires inverses aboutissant à un équilibre dont l'étude est classique et qui aboutit à la démonstration bien connue de la loi d'action de masse de Guldberg et Waage que nous rappellerons rapidement ici et qui se démontre en écrivant que les vitesses des réactions inverses sont égales à l'équilibre, chacune étant donnée par l'isochore de Van't Hoff.



$$\xrightarrow{v} = \xrightarrow{k} [A][B]$$

$$\xleftarrow{v} = \xleftarrow{k} [C][D]$$

à l'équilibre

$$\xleftarrow{v} = \xrightarrow{v}$$

$$\xrightarrow{k} [A][B] = \xleftarrow{k} [C][D]$$

d'où

$$\frac{\xrightarrow{k}}{\xleftarrow{k}} = \frac{[A][B]}{[C][D]}$$

en posant K, constante de Guldberg et Waage.

$$K = \frac{\xrightarrow{k}}{\xleftarrow{k}} = \frac{[A][B]}{[C][D]}$$

Rappelons de plus que la chaleur de transformation de  $A + B$  en  $C + D$  est égal à la différence des énergies d'activation de chaque réaction.

*Caractéristique expérimentale du processus bimoléculaire.*

Aux pressions extrêmement élevées la constante de vitesse de dissociation de  $\text{HI}$  croît. On l'explique aisément en montrant que le volume propre des molécules n'est plus négligeable devant le volume total. Il faut, dans le calcul du nombre de collision, tenir compte du volume occupé réellement par les molécules. C'est là, suivant Kassel, la preuve directe du processus bimoléculaire (2).

*Exemples de processus considérés comme bimoléculaires.*

Synthèse de l'acide iodhydrique et inversement.

Synthèse de l'iodure de deutérium et inversement.

Réaction de conversion de l'orthohydrogène en parahydrogène.

Réaction de conversion de l'orthodeutérium en paradeutérium sur l'influence de gaz paramagnétiques.

Réactions d'échanges entre hydrogène et deutérium.



Il faut d'ailleurs remarquer que ces dernières réactions bien que classées généralement dans le processus simple bimoléculaire se révèlent d'ailleurs avoir un caractère extrêmement complexe.

D'une façon générale les processus réellement simples se trouvent seulement dans les réactions bimoléculaires, et encore y sont-elles extrêmement rares. (Pour la bibliographie de l'étude détaillée de ces réactions, voir Guéron (1)). Jusqu'à présent la réaction d'équilibre :



semble être une des rares réactions bimoléculaires obéissant à un processus simple. Soulignons le rôle du deutérium dans la détermination de la complexité du mécanisme.

*Processus trimoléculaires.*

Le processus trimoléculaire peut relever de deux sortes de mécanisme :

1° Collision au même instant de trois molécules (nous l'appellerons triple choc vrai). C'est alors un processus réellement simple :

2° Collision d'une molécule avec un assemblage plus ou moins stable des deux autres. C'est alors un processus complexe, une succession de deux processus élémentaires.

1° Hypothèse du triple choc vrai. — La probabilité d'une telle

éventualité est faible ; cependant son étude thermique est toujours possible.

Au point de vue de la cinétique pure, la formule donnant le nombre de chocs triples entre molécules identiques s'écrit : Bodenstein (101) et Herzfeld (102).

$$Z_{123} = 2\sqrt{2} M \sqrt{\frac{RT}{M}} \sigma_3 n_3$$

Kassel a repris le calcul et a montré que pour les gaz non parfaits le nombre de triples chocs diminue ou varie fort peu quand augmente la température ; ce qui explique le fait expérimental très important que le rendement théorique est toujours voisin de 1 ou négatif.

Le calcul du nombre de triples chocs efficaces est complexe, les conditions d'orientation des molécules devant jouer un rôle important.

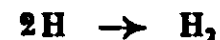
Dernièrement Gershinowitz et Eyring (97) ont établi une théorie rendant compte des résultats expérimentaux en ne considérant pas les molécules comme ayant trois degrés de liberté de translation sans rotation ni vibration, et en faisant intervenir un « complexe activé ». Ils calculent le nombre de triples chocs en admettant que la rotation des molécules cesse pendant la collision.

Mais même dans le cas de molécules non neutres, il semble que l'hypothèse d'un triple choc vrai soit inutile.

2° *Hypothèse du processus complexe.* — Il est évident, a priori, que la probabilité du second phénomène est beaucoup plus grande que celle du premier.

Supposons par exemple le choc de deux atomes neutres. Leur collision donne un complexe activé contenant leur énergie de liaison. Si pour une raison quelconque, ce complexe ainsi porté à un haut bilan énergétique ne perd pas cette énergie par choc ou par émission de photon, il se dissociera. La condition de stabilité sera donc une captation d'énergie par un autre système (paroi ou autre molécule). On conçoit donc qu'un assemblage de trois molécules pourra être stable par suite de la collision d'une molécule avec un complexe dimoléculaire.

Expérimentalement il est très intéressant de voir cette vue confirmée par le fait qui paraît curieux que les recombinaisons :



se font par un processus trimoléculaire et que les autres réactions relevant font toutes intervenir NO (NO + différents gaz).

On l'explique en admettant que l'on aurait une polymérisation.



La théorie a heureusement eu la chance expérimentale de possé-

der en  $N_2O_2$ , un dimère intermédiaire assez stable pour être caractérisé.

L'énergie de liaison NO-NO serait suffisante pour rendre efficace le choc avec l'oxygène, sans aucune activation supplémentaire au facteur stérique près.

Il semble donc que le processus trimoléculaire ne soit en réalité que la résultante de deux chocs bimoléculaires successifs se dissolvant en :

- a) Production d'un complexe, d'un dimère.
- b) Désactivation forcée, par collision, de ce complexe.

### *Vue générale de la réaction chimique élémentaire.*

Après tout ce que nous avons vu, comment pouvons-nous représenter l'acte chimique ?

Dans le processus dit monomoléculaire, nous avons activation par interreaction soit d'un photon sur une molécule (ce qui serait au fond un processus biparticulaire où une particule est un photon), soit de deux molécules. La particule activée formée a une vie moyenne assez longue qui la rend sensible aux agents extérieurs, (chocs avec des molécules étrangères, etc.) et à la désactivation spontanée, par conséquent un nombre réduit de celle-ci donnera lieu à l'acte chimique proprement dit.

Dans le processus biparticulaire où l'affinité est grande, nous aurons formation d'un complexe à vie courte qui, dans les réactions exothermiques, explosera littéralement, la vitesse des tronçons se traduisant pour nous par un dégagement de chaleur. La grande vitesse des tronçons doit expliquer la possibilité d'apparition de chocs activants entraînant d'autres processus qui, dans transformant alors le phénomène total en un phénomène complexe. certains cas,

Plus l'affinité est grande, plus la formation du complexe est rapide, ainsi que sa dissociation et la vitesse des particules résultantes.

Les particules émises peuvent être stables, mais aussi posséder un caractère de non saturation tels que radicaux libres, atomes, etc... à grande affinité, suscitant à leur tour d'autres processus élémentaires dont la somme nous donne le phénomène chimique dont la répartition statistique conditionne la vitesse d'une réaction.

Dans le processus trimoléculaire nous aurons formation d'un dimère stabilisé par choc avec une molécule étrangère.

### *Les approximations.*

Le grand écueil et la grande critique adressée par les expérimentateurs à la théorie cinétique, est le caractère arbitraire des théories recoupées difficilement par l'expérience. Les méthodes photochimiques donnent évidemment ici le plus de garantie, mais ne peuvent résoudre tous les problèmes.

Quelles sont les raisons concrètes, les approximations qui donneront toujours à la théorie dynamique qui cherche cependant l'explication la plus rationnelle, un caractère de rêve difficilement vérifié par l'expérience.

1° *Les approximations par nature.* — a) Les manifestations statistiques ne sont valables que dans certaines limites.

b) Les approximations sur certaines grandeurs ayant une réalité physique discutable. La théorie cinétique qui forme la base de l'édifice raisonne sur des sphères parfaites, de diamètre invariable ; or le volume d'un atome tel que l'hydrogène n'existe pas en réalité ; le rayon d'un atome, grandeur extrêmement variable suivant d'innombrables facteurs externes, ne peut guère être défini que comme la distance du noyau à partir de laquelle on a une chance de rencontrer un électron, avec tout ce que ceci comporte de difficulté, ces atomes eux-mêmes vibrent. Le diamètre moléculaire n'est donc qu'une approximation forcée.

2° *Les approximations par ignorance.* — Nous dirons simplement que de nombreuses théories ne tiennent pas compte des états électroniques. Or nous savons l'importance que possèdent ceux-ci, c'est-à-dire que là encore il y a une raison de plus pour inciter les expérimentateurs à étudier tous les phénomènes de chimiluminescence. Jusqu'à présent les études portant sur le mécanisme des réactions à l'échelle électronique sont extrêmement insuffisantes. Cette lacune considérable peut réserver non seulement d'importantes révélations mais peut-être des changements profonds dans nos conceptions des liaisons entre les molécules et sur le mécanisme de base de la réaction chimique.

*Approximations mathématiques.* — Nous avons vu que les calculs, extrêmement complexes, même dans le cas de l'hydrogène ne peuvent être poursuivis que par approximations successives.

*Approximations expérimentales.* — Enfin les expériences, particulièrement en phase gazeuse, sont extrêmement délicates, les effets de paroi, les gaz adsorbés par celles-ci ont une énorme influence.

Pour toutes ces raisons, un bon accord de la théorie avec l'expérience sera toujours très difficile.

### *Les théories quantiques et la chimie.*

La physique actuelle est en proie à une telle révolution qu'il est intéressant de se demander quels effets pourront avoir les théories récentes sur les notions actuelles que nous possédons sur la réaction chimique.

Les manifestations purement statistique ne seront évidemment pas touchées quel que soit le nouveau mécanisme invoqué. Seul l'aspect thermodynamique et nos notions sur la structure interne réelle des molécules pourront être atteints. L'évolution du système est fonction de la probabilité qu'à notre point figuratif de franchir le col d'activation, point culminant de la courbe 3 que l'on peut appeler la barrière d'énergie potentielle. Or la mécanique ondu-

toire donne une certaine probabilité à des mécanismes absolument impossibles suivant le mécanisme classique, en particulier les points figuratifs pourraient franchir la barrière d'énergie potentielle sans posséder l'énergie minimum d'activation.

On peut en effet imaginer, suivant la théorie de la quantification énergétique, une probabilité pour que, dans une molécule ne possédant pas une énergie égale à l'énergie de dissociation existe à un moment donné une localisation sur un nombre donné de vibreurs, telle que ceux-ci puissent vaincre la barrière d'énergie potentielle, en d'autres termes une molécule pourrait se dissocier sans posséder l'énergie critique d'activation.

Sur la *fig. 3* (p. 762) ce mécanisme serait représenté par le graphique en pointillé; c'est ce que l'on a appelé d'une façon imagée le phénomène du tunnel. Enfin nous avons une possibilité de mécanisme de réaction par « saut électronique », c'est-à-dire qu'il existe une série de réactions chimiques dont la cinétique peut être fonction de ce qui peut faire varier les états électroniques, c'est-à-dire des forces électriques ou magnétiques. Or il a été montré que ni le « saut électronique », ni le « phénomène du tunnel » (1) n'interviennent, c'est-à-dire que des possibilités de mécanisme offertes par la nouvelle mécanique ne se réalisent pas. Expriment ces vues Hinshelwood en avait déduit en 1935 que les variations de vitesse représentées par la constante  $P$  ne sont donc pas redevables d'hypothèses sur la nature de cette constante relevant des considérations quantiques. Mais nous pourrions calculer  $E$  l'énergie d'activation. Ainsi, sans changer l'allure générale de la dynamique chimique, les théories quantiques l'approfondissent et l'affinent.

Remarquons cependant qu'elles ne s'adressent jusqu'à présent qu'à des cas extrêmement simples (cas de l'hydrogène par exemple), et que l'on doit considérer l'extension du calcul *a priori*, du moins à l'heure actuelle comme impossible, par suite de la complexité technique que rencontre le mathématicien qui ne peut avancer que par une méthode « semi-théorique », en accumulant les approximations. Si donc les théories quantiques nous apportent un tribut non négligeable, surtout au point de vue philosophique, en nous montrant qu'au point de vue purement intellectuel le calcul « absolu » est résolu; il n'en est pas moins vrai que leur avenir pratique paraît limité, dans l'état actuel de la technique mathématique. Il y a là un exemple curieux offert par ces nouvelles disciplines où l'esprit devance même les mathématiques qui pourtant nous offrent le langage le plus général et le plus précis. Il faut donc se tourner vers l'expérimentateur qui seul peut nous laisser espérer un progrès. Nous avons déjà dit tout ce que l'on devait attendre de l'étude de la propagation des ultra-sons et de la désactivation par émission de photons.

#### *L'aspect actuel de la théorie cinétique.*

La théorie cinétique appliquée à la chimie se présente à l'heure actuelle comme un immense assemblage de théories plus ou moins

cohérentes, vérifiées difficilement par l'expérience, et considérablement en avance sur elle. Ce caractère curieux de la cinétique paraît provenir du fait qu'elle s'appuie, à un état éminemment provisoire, encore à un stade de début, sur les théories physiques et sur de nombreux résultats paraissant épars qu'elle réunit à l'heure actuelle par un lien logique. Elle se présente donc surtout comme créatrice d'hypothèses de travail qui constituent un tout remarquable cherchant à assoir la chimie sur des bases rationnelles. En réalité tout reste à faire. Pour progresser la cinétique a besoin, à l'heure actuelle, de résultats expérimentaux précis et nombreux. Loin de mériter seulement la méfiance des chimistes, elle a besoin au contraire de leurs concours. En retour, il est certain qu'elle suggérera des techniques nouvelles. Dans son aspect théorique la cinétique dépasse singulièrement le cadre d'un simple aspect de la chimie pour s'étendre à l'étude de l'inter-réaction de la matière avec toutes les formes d'énergie. Dès à présent et ce caractère se vérifiera de plus en plus lors de sa progression, elle se révèle comme le mode d'introduction des théories physiques modernes dans l'inter-réaction de la matière avec elle-même. A ce titre elle devient alors l'image anticipée de la chimie mathématique, théorique, rationnelle de l'avenir qui devra codifier dans quelques schémas, ce qui est le but de toute science, l'ensemble si hétérogène de notre chimie empirique actuelle.

Avant de terminer cette conférence je voudrais dire un mot sur un sujet qui me tiens particulièrement à cœur. Je veux parler de l'opinion des jeunes chimistes chercheurs devant l'évolution foudroyante de la science actuelle, devant cet écroulement des notions qui paraissaient les plus solides il y a quelques trentaines d'années.

Je crois que ce sentiment est composé d'un mélange d'enthousiasme et d'inquiétude. D'enthousiasme devant ces nouvelles données philosophiques apportées par les théories modernes, leur caractère passionnant, leur généralité et la notion que l'on doit toucher enfin aux causes profondes des phénomènes naturels ; d'inquiétude devant la complexité inouïe des problèmes qui se posent. Il faut se dire que les dernières théories sur les inter-réactions entre la lumière et la matière qui ne peuvent être bien comprises que de spécialistes, ne s'adressent qu'à des phénomènes bien plus simples que ceux qui interviennent en chimie. Il semble que plus on s'enfonce dans la cause profonde d'un fait, plus sa complexité augmente. Les chimistes sentent leur science devenir d'une difficulté extraordinaire. Expérimentalement la dynamique chimique tend à devenir un chapitre de la physique, théoriquement un chapitre des mathématiques où les mathématiciens d'ailleurs reculent devant la complexité des problèmes qui leur sont offerts, si bien que si le principe de la mise en équation des manifestations naturelles est acquis, nous sommes extrêmement loin en réalité de l'application. Et cependant ces nouvelles théories, malgré leurs difficultés, constituent pour tous les jeunes chercheurs, et c'est la condition de vitalité d'une science, un remarquable idéal.

## BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE.

*Théorie cinétique générale.*

J. H. JEANS. Théorie dynamique des gaz. Traduction, A. Clerc. Blanchard, édit., Paris, 1925.

E. BLOCH. Théorie cinétique des gaz. Armand Colin, édit., Paris, 1937.

V. HENRI. Matière et énergie. Hermann, édit., Paris, 1923.

*Exposés d'ensemble sur la cinétique chimique*

KASSEL. Kinetics of homogeneous gaz réactions. Chemical Catalog C°, New-York, 1932.

LETORT. Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques. Hermann, édit., Paris, 1937.

LALANDE a). Introduction à la cinétique des réactions chimiques. Hermann, édit., Paris, 1933. — b) Conférence à la Société Chimique de France.

GUÉRIN. Réactions bimoléculaires. Hermann, édit., Paris, 1939.

HINSHELWOOD a), Kinetics in chemical changes in gaseous systems. Oxford. Clarendon Press, 1933. — b) Conférence à la Société Chimique de France (1935).

SEMENOFF. Chemical Kinetics and chain. Réactions. Oxford Clarendon Press, 1935.

Transaction of Faraday Society, Londres (1938).

*Energie lumineuse et mécanisme de la réaction.*

W. Albert Noyes J. R. a) Le rapport entre la spectroscopie et les réactions initiées par la lumière. Hermann, édit., Paris, 1937. — b) Congrès du Palais de la découverte. Chimie générale. Hermann, édit., Paris, 1938.

J. PERRIN. Grains de lumière et de matière. Hermann, édit., Paris, 1935.

AUDUBERT. *Journal de chimie physique*, 1936, 33, 507.

Congrès du Palais de la découverte. Chimie générale. Hermann, édit., Paris, 1938.

V. HENRI. Congrès du Palais de la découverte. Chimie générale Hermann, édit., Paris, 1938.

PRETTRE (*Bull. Soc. Chim.*, 1932, 51, 1132). Structure des molécules. Hermann, édit., Paris, 1925.

*Théories quantiques chimiques.*

ALLARD. Théories quantiques et chimie. Hermann, édit., Paris, 1934.

Transaction of Faraday Society, Londres, 1938.

Journal of chemical physics. Tous les articles depuis 1930 ont



trait, pour une grande partie, aux théories quantiques appliquées à la chimie.

DUJARDIN. Les quanta. Collection Armand Colin.

HÜCKEL. *Z. Elektrochem.*, 1936, 42, 657-662.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) LETORT, Les conceptions actuelles du mécanisme des réactions chimiques. Hermann, édit. Paris. 1887. — GUÉRON, Réactions bimoléculaires. Hermsnn, édit., Paris, 1939. — LALANDE, Introduction à la cinétique des réactions chimiques. Hermann, édit. Paris, 1939.
- (2) KASSEL, Kinetic of homogeneous gaz réactions. Chemical Catalog, C. New-York, 1932.
- (3) ARRHÉNIUS, *Z. physik. chem.*, 1880, 4, 226.
- (4) VAN'T HOFF, Leçons de chimie physique. Hermann, édit., Paris, 1898.
- (4 bis) DUFHAISSE, Traité de chimie organique de Grignard. II. Masson, édit. Paris 1896.
- (5) SOMMERFELD, La constitution des atomes et les raies spectrales. Edition française. Albert Blanchard, Paris, 1923.
- (6) BOLTZMANN, Leçons sur la théorie des gaz. Cambridge, 1904.
- (7) JEANS, Théorie dynamique des gaz. Alb. Blanchard, édit., Paris, 1925.
- (8) MARCELIN, *Ann. phys.*, IX, 1915, 3, 120. — W. C. M. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1918, 113. 471. — HERZFELD, *Ann. physik.*, 1919, 59, 635. — POLANYI, *Z. Elektrochem.*, 1920, 26, 50.
- (9) V. HENRI, Matière et énergie. Hermann, édit., Paris, 1933, p. 337.
- (10) POLANYI et WIGNER, *Z. physik. chem. A « Haber Band »*, 1928.
- (11) RICE-RAMSPERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1617.
- (12) HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 113 A. 230.
- (13) FOWLER et RIDEAL, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 113 A, 570,
- (14) SEMENOFF, Chemical Kinetics and chaine réactions. Oxford Clarendon Press 1935.
- (15) STEARN et EYRING, *J. Chem. phys.*, 1937, 5, 113.
- (16) HEITLER et LONDON, *Z. physik.*, 1927, 44, 455.
- (17) LONDON, Sommerfeld Festband 1928, t. 104.
- (18) EYRING et POLANYI, *Z. physik chem.*, 1931, B 12, 279.
- (19) I. HIRSHFELLER, EYRING et ROSEN, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 14-130.
- (20) HUBERT, M. JAMES, ALBERT SPRAGUE COOLIDGE et RICHARD D. PRÉSENT, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 187.
- (21) BOLTZMANN. Voir E. BLOCH, L'ancienne et la nouvelle théorie des quanta. Hermann, édit., Paris, 1930,
- (22) RICE et GERSHINOWITZ, *J. Chem. phys.*, 1938, 3, 80.
- (23) RODEUSE, *J. Chem. phys.*, 1932, 1, 440.
- (24) RICE et GERESHINOWITZ, *J. Chem. phys.*, 1934, 2, 272; 1934, 2, 853; 1935, 3, 478.
- (25) PLANCK, Initiation à la physique. Flammarion, édit., Paris, 1941.
- (26) EYRING, *J. Chem. phys.*, 1935, 3, 107.
- (27) O. K. RICE, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 53.
- (28) MOEWELYN-HUGHES, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 1723.
- (29) BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1630.
- (30) W. F. K. WYNNE JONES et EYRING, *J. Chem. phys.*, 1935, 5, 492.
- (31) E. P. WIGNER, *J. Chem. phys.*, 1939, 7, 646.
- (32) B. WIONER et HIRSEFELDER, *J. Chem. phys.*, 1939, 7, 616.
- (33) POLANYI et OGG, *Trans. Far. Soc.*, 1935, 1, 604. — POLANYI et EVANS, *Trans. Far. Soc.*, 1935, 1, 875.
- (34) GUGGENHEIM et WIMSS, *Trans. Far. Soc.*, janvier 1938.
- (35) OLDENBERG, *Phys. Rev.*, 1931, 37, 194.

- (36) TENER, *Phys. Rev.*, 1931, 37, 556.
- (37) KNESE, *Physikal. Zeit.*, 1931, 32, 179. — RICHARDS et REID, *J. Chem. phys.*, 1933, 1, 14; 1933, 1, 737; 1934, 2, 193. — RICHARDS, *J. Chem. phys.*, 1933, 1, 863. — EUCKEN et BECKER, *Z. Physik. Chem.*, 1935, B 30, 85. — EUCKEN et JAACKS, *Z. Physik. Chem.*, 1933, B 20, 460.
- (38) Jean et Francis PERRIN, *Revue de chimie physique*, Paris.
- (39) RICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 45, 4580.
- (40) FRANCK et EUCKEN, *Z. Physik. Chem.*, 1933, B 20, 460.
- (41) RIEKE, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 513; 1937, 5, 831.
- (42) OTTO BEECK, *J. Chem. phys.*, 1936, 4, 680.
- (43) SICKMAN et RICE, 1936, 4, 608.
- (44) GERSHINOWITZ, *J. Chem. phys.*, 1937, 5, 55.
- (45) PELZER et WIONER, *Z. Physik. Chem.*, 1931, t. B 12.
- (46) PELZER et WIONER, *Z. Physik. Chem.*, 1932, B 15, 442.
- (47) VAVON, Conférence, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, *Traité de chimie organique de Grignard*. II, Masson édit., 1936.
- (47 bis) R. A. OOO et O. K. RICE, *J. Chem. Phys.*, 1937, 6, 142.
- (48) LANGEVIN, Thèse de doctorat ès sciences, Paris, 1905.
- (49) HINSHELWOOD, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 1786.
- (50) A. E. STEARN, H. P. JOHNSTON et C. R. CLARK, *J. Chem. physics*, 1939, 7, 970-971.
- (51) HINSHELWOOD, *Trans. Far. Soc.*, 1938. Symposium de la cinétique chimique.
- (52) BRESUA et LA MER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 614.
- (53) D. P. BANS, H. B. WATSON et WILLIAMS, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1348.
- (54) B. RAISTRICK, R. H. SAPIRO et D. M. NEWIST, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1761.
- (55) W. PERRIN, *Trans. Far. Soc.*, janvier 1918.
- (55 bis) COHEN, *Z. Physik. Chem.*, 1938, 138, 169.
- (56) CULE DAVIES et R. G. COX, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 614-621.
- (57) E. A. MCELWYN-HUGHES, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 1723-1728.
- (58) HINSHELWOOD, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 970-972.
- (59) W. BRENSHED, *Z. Physik. Chem.*, 1937, 179 A, 457.
- (59 bis) W. BRENSHED, *Z. Physik. Chem.*, 1937, p. 403.
- (60) P. D. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1630.
- (60 bis) R. S. BRADLEY, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1186.
- (61) S. O. JENKINS, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 1780.
- (61 bis) E. RABINOWITCH, *Trans. Far. Soc.*, 1937, 33, 1225.
- (62) HÜCKEL, *Deut. chem. Gesell.*, 1928, 61, 1517.
- (62 bis) CHRISTIANSEN, *Z. physik. Chem.*, 1937, 37 B, 374.
- (63) W. C. YOUNG, D. PRESSMANN et C. D. CORYELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1640.
- (64) Louis de BROGLIE, *Le principe de correspondance et l'interaction lumière-matière*. Hermann édit., Paris, 1938.
- (65) J. PERRIN, *Grains de matière et de lumière*. Hermann, édit., Paris, 1935.
- (66) JEANS. *La théorie du rayonnement et les quanta*. Albert Blanchard, édit., Paris, 1925.
- (67) DUJARDIN. *Les quanta*. Collection Armand Collin, Paris.
- (68) EINSTEIN, *Ann. Physik.*,
- (69) BODENSTEIN, *Z. Physik. Chem.*, 1913, 85, 329.
- (70) W. A. NOYES, *C. R. Rapport entre la spectroscopie et les réactions initiées par la lumière*. Hermann, édit., Paris, 1925.
- (71) V. HENRI et TRIES, *Nature*, 1924, 114, 894. — V. HENRI, *Structure de la molécule*. Hermann, édit., Paris, 1925. Congrès du Palais de la découverte, Hermann, édit., Paris, 1937, *C. R.*, 1924, 279, 1156.

- (72) FRANCK, *Trans. Far. Soc.*, 1921, 21, 586. — CONDON, *Phys. Rev.*, 1926, 28, 1182.
- (73) GAILLAIS, *Bull. Soc. Pharm.*, 1938, 45, 861.
- (74) YOSIIO HUKUMOTO, *J. Chem. Phys.*, 1935, 4, 164.
- (75) P. J. FLORY, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 23.
- (77) G. HERSEBERG et L. G. MUNDIE, *J. Chem. phys.*, 1940, 8, 263.
- (78) LIND, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 790.
- (79) H. EYRING, J. O. HIRSHFELDER et HUGHES S. TAYLOR, *J. Chem. Phys.*, 1936, 4, 479.
- (80) W. A. NOYES, Congrès du Palais de la découverte. Hermann, édit., Paris, 1937.
- (81) TURNER, *Phys. Rev.*, 1981, 38, 574. — HABINOWITCH et WOOD, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 540.
- (82) TURNER, *Z. physik.*, 1930, 66, 464.
- (88) J. et F. PERRIN, voir Dujardin, Les quanta, n° 67 de cette bibliographie, p. 189.
- (84) AUDUBERT et van DOORMAL, *C. R.* 1933, 196, 1883. — AUDUBERT et R. LÉVY, *C. R.*, 1935, 200, 1634. — AUDUBERT, *C. R.*, 1936, 202, 406. — AUDUBERT, *C. R.*, 1936, 202, 131. — M. PROST, *C. R.*, 1936, 202, 1047. — AUDUBERT et MURAOUR, 1936, 201, 431. — AUDUBERT, *C. R.*, 1937, 204, 1192. — AUDUBERT, *C. R.*, 1937, 205, 133 ; 1938, 206, 748. — AUDUBERT et RACZ, *C. R.*, 1940, 210, 217. — AUDUBERT et RACZ, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1940, 7, 649.
- (85) W. A. NOYES et HENRIQUES, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 767.
- (86) COOPENS, *Bull. Acad. Roy. Belge*, 1939, 26, 530.
- (87) FRANCK, *Trans. Far. Soc.*, 1925, 21, 586. — CONDON, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1927, 13, 462. — HUNT, *Z. Physik.*, 1927, 40, 742. — G. B. KISTIAKOWSKY, Photochemical Process, New-York, Chemical catalog. Co. Inc., p. 22 et 34.
- (88) S. S. THOMSON, Rays of positive electricity and their application to chemical analysis, Longmans, édit., New-York, 1921.
- (89) TOLMAN, Statistical Méchanics, Chemical Catalog. Co., New-York, 1927, p. 237.
- (90) LETORT, *J. Chimie physique*, 1937, 34, p. 265.
- (93) TRAUTZ, *Z. anorg. Chem.*, 1918, 102, 81.
- (94) PERRIN, *Ann. Phys.*, 1919, 11, 5.
- (95) W. C. M. LEWIS, *J. Chem. Soc.*, 1918, 113, 471.
- (96) JOB, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1923, 33, 1586.
- (97) LINDEMANN, *Trans. Far. Soc.*, 1922, 17, 598.
- (98) HINSHELWOOD et THOMSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1926, 113 A., 221. — HINSHELWOOD, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 114 A, 84. — HINSHELWOOD et AARKEY, *Proc. Roy. Soc.*, 1927, 115 A, 215. — RAMSPERGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 912. — RAMSPERGER et TOLMANN *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 1930, 16, 6. — SCHUMACHER et SPRENOER, *Proc. Natl. Acad. Sc.*, 1930, 16, 129.
- (99) CHRISTIANSEN et KRAMERS *Z. physik. Chem.*, 1923, 104, 451.
- (100) R. N. PEASE, *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 479.
- (101) BODENSTEIN, *J. physik. Chem.*, 1922, 100, 118.
- (102) HERZFELD, *Z. physik.*, 1921, 8, 132.
- (103) GERSHINOWITZ et EYRING, *J. Chem. Phys.*, 1930, p.
- (104) POLANYI, Atomic Reactinis, Williams et Norgali, édit., Londres, 1933. — POLANYI et KELLER, *Trans. Far. Soc.*, 1936, 32, 633.
- (105) KISTIAKOWSKY, *Chem. Rev.*, 1932, 10, 91.
- (106) R. P. BELL et S. K. THOMAS, *J. Chem. Soc.*, 1939.
- (107) KILPATRICK and KILPATRICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, 63, 3898. — SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1733.
- (108) BRÖNSTED, *Z. physik. Chem.*, 1925, 115, 329.

# RÈGLES

## RELATIVES A LA NOMENCLATURE

### DES COMPOSÉS MINÉRAUX

#### UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

Rapport de la Commission de Réforme  
de la Nomenclature de Chimie Inorganique.

1941

W. P. JORISSEN (Président), H. BASSETT, A. DAMIENS, F. FICHTER,  
H. REMY.

---

#### REMARQUES PRELIMINAIRES

Le but de ces « Règles » est d'unifier la nomenclature des composés minéraux et d'éliminer les termes périmés ou incorrects. Nous nous sommes surtout proposé de créer une nomenclature inorganique rationnelle ; dans la plupart des cas, nous avons pu utiliser les termes déjà en usage ; notre tâche a donc consisté essentiellement à éliminer les termes en contradictions avec le système logique unifié et à les remplacer par des noms correspondant à ce système.

La question du classement des composés minéraux, par exemple dans les tables des matières de revues, ne rentre pas dans le cadre que nous nous sommes fixé. Il est évident qu'une simplification de la nomenclature des composés minéraux présente un intérêt considérable pour la bibliographie systématique. En élaborant ces « Règles », nous avons consulté plusieurs collègues particulièrement compétents dans ce domaine.

Nous n'avons pas examiné la question de la nomenclature des éléments, la Commission des Poids Atomiques étant seule qualifiée à ce sujet :

Les chercheurs qui découvriront de nouveaux composés, dont les noms ne pourront pas être déduits des principes qui vont être formulés, sont invités à ce mettre en relation avec la Commission de Nomenclature.

## A. GENERALITES.

## NOMS ET FORMULES.

Il existe deux moyens de désigner un composé chimique :

A : par la formule.

B : par le nom.

1° Pour désigner un composé, il est recommandé de se servir largement de la formule, ce qui est le moyen le plus simple et le plus explicite pour définir un corps minéral. La formule est internationale; elle est courte et permet de réaliser une économie d'espace dans la phrase.

La formule doit servir en premier lieu à la désignation des corps dont les formules sont compliquées. Elle est particulièrement avantageuse pour les modes de préparation parce qu'elle élimine toute confusion. On évitera naturellement l'emploi de la formule, chaque fois qu'il pourra en résulter un manque de clarté.

Exemples : Précipitation par  $\text{SH}_2$  — Traitement par  $\text{ClH}$  gazeux — Solution aqueuse ou alcoolique de  $\text{ClH}$  — Passage du gaz dans une solution de  $\text{OHK}$  (1).

2° Pour désigner les différents composés, on peut employer soit les noms rationnels, soit les noms usuels.

a) Dans le cas des noms rationnels, il n'est pas toujours nécessaire d'exprimer le rapport stœchiométrique dans le nom même, si l'on ne poursuit pas un but spécial, la formule permettant de reconnaître immédiatement la composition quantitative du corps.

Dans de nombreux cas, il est possible de condenser considérablement le nom rationnel en éliminant les désignations des valences, les nombres, etc., dont l'indication est inutile d'après les raisons citées. On peut donc ne pas indiquer la valence ou les rapport atomiques pour tous les composés dont les éléments présentent en général une valence constante.

Exemples :

Sulfate d'aluminium au lieu de : sulfate d'aluminium (III).

Chloroplatinate de potassium au lieu de hexachloroplatinate (IV) de potassium.

Cyanoferrate (II) de potassium au lieu de : hexacyanoferrate (II) de potassium.

Cyanoferrate (III) de potassium au lieu de : hexacyanoferrate (III) de potassium.

b) Dans le cas des noms usuels, il convient de distinguer entre :

aa) les noms usuels « corrects » et

bb) les noms usuels de formation incorrecte.

aa) Les noms usuels corrects sont ceux qui n'ont pas donné lieu à des essais d'interprétation scientifique et chimique fausse; ils

(1) En langue française, la désignation d'un corps par sa formule n'est recommandée que pour la description des préparations ou des techniques, où l'on recherche la brièveté et la clarté, et lorsque la formule est courte. Dans le langage et dans un texte descriptif de réduction soignée, l'emploi du nom est seul conseillé.

proviennent dans la plupart des cas de l'usage courant. Exemples : salpêtre, chaux caustique, soude caustique, prussiate jaune.

L'emploi de ces noms usuels est admissible.

bb) Les noms de formation incorrecte sont ceux qu'on a créés primitivement pour exprimer d'une certaine manière la composition ou la constitution du corps considéré, mais dont la nature ne correspond plus à nos connaissances actuelles et aux théories modernes.

Exemples : « Sulfate de magnésie », « carbonate de chaux », « nitrate de potasse », « acétate d'alumine ».

Ces noms sont usuels, mais faux du point de vue scientifique. Leur utilisation est donc inadmissible. Il devraient disparaître aussi bien de la littérature technique, que des brevets.

## B. COMPOSES BINAIRES.

### I. POSITION DES CONSTITUANTS DU COMPOSÉ DANS LE NOM ET DANS LA FORMULE.

Dans le cas des composés binaires, sels et autres corps hétéropolaires, le constituant électronégatif (s'il est reconnaissable d'après la nature du corps) doit être désigné le premier, tant dans le nom que dans la formule. Le nom du constituant électronégatif, affecté du suffixe-ure (et parfois abrégé), doit être suivi du mot « de », puis du nom du second constituant. Par exception, les composés binaires contenant de l'oxygène sont appelés « oxydes » et non « oxygénures ».

Exemples : chlorure de sodium, sulfure d'argent, hydruure de lithium (pour hydrogénure), phosphure de calcium (pour phosphore).

### II. CARACTÉRISATION DES PROPORTIONS DES CONSTITUANTS.

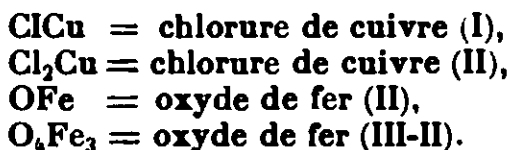
Pour caractériser les proportions des constituants dans les composés chimiques, on dispose de deux possibilités. On peut procéder :

1° par désignation de la valence ;

2° par indication de la composition stœchiométrique, ou d'après les données de la fonction chimique.

1° La désignation de la valence électrochimique dans les noms de composés doit être effectuée à l'aide de chiffres romains (entre parenthèses, d'après le système de Stock), écrits après le nom de l'élément auquel ils se rapportent :

Exemples :



L'ancien système de caractérisation de la valence à l'aide des terminaisons telles que o, i (ferro, ferri) s'est avéré irrationnel; il convient donc de l'éviter dans la littérature, aussi bien scientifique que technique.

Lorsqu'il est nécessaire d'indiquer la valence dans une formule ou à côté du symbole d'un élément, on écrira le chiffre romain correspondant en haut et à droite du symbole en question.

Exemples :

Composés de  $\text{Fe}^{\text{II}}$   
Sels de  $\text{Cu}^{\text{I}}$

2° Pour indiquer la composition stœchiométrique, on utilise des termes grecs (mono, di, tri, etc.), placés comme préfixes du nom du constituant correspondant, sans trait d'union. Ce mode d'indication de la proportion du constituant dans le composé, remplaçant la désignation de la valence, convient en premier lieu aux composés homéopolaire. Il est aussi utilisable dans les cas où la composition réelle s'écarte de celle qui résulte de la considération usuelle des valences, ainsi que lorsqu'on ne connaît pas la valence électrochimique. Le terme « mono » est toutefois, dans la plupart des cas, inutile. Le chiffre 8 est désigné par le préfixe octo-, le chiffre 9 par ennéa-. Les termes grecs désignant les nombres supérieurs à 12 doivent être remplacés par des chiffres arabes précédant le nom du constituant, sans trait d'union. Les fractions de molécules seront également désignées à l'aide de chiffres arabes; «  $1/2$  » peut aussi être exprimé par « héli ».

On peut utiliser, particulièrement en langue française, la dénomination fonctionnelle courante, au lieu de la dénomination stœchiométrique.

Exemples :

|                          | Dénomination<br>stœchiométrique | Dénomination<br>fonctionnelle courante |
|--------------------------|---------------------------------|----------------------------------------|
| $\text{ON}_2$            | = (mon)oxyde diazotique         |                                        |
| $\text{ON}$              | = oxyde d'azote                 |                                        |
| $\text{O}_3\text{N}_2$   | = trioxyde diazotique           | anhydride azoteux                      |
| $\text{O}_2\text{N}$     | = dioxyde d'azote               |                                        |
| $\text{O}_4\text{N}_2$   | = tétroxyde diazotique          |                                        |
| $\text{O}_5\text{N}_2$   | = pentoxyde diazotique          | anhydride azotique                     |
| $\text{FAg}_2$           | = fluorure diargentique         |                                        |
| $\text{Fe}(\text{CO})_4$ | = fertétracarbonyle             |                                        |
| $\text{S}_2\text{Fe}$    | = disulfure de fer.             |                                        |

La formule est préférable à des noms trop compliqués. Ainsi on évitera de dire : 13-mercure 12-sodique pour  $\text{Hg}_{13}\text{Na}_{12}$ , en utilisant dans des cas semblables la formule.

Certaines dénominations anciennes, comme « oxydule », pour des composés correspondant à des degrés d'oxydation inférieure, doivent disparaître. De plus, en langue allemande, il en est de même pour des expressions comme « Sulfür », « Cyanür »,

« Chlorür », qui pourraient prêter à confusion avec les mots français : sulfure, cyanure, chlorure.

### III. DÉSIGNATION DES COMPOSÉS INTERMÉTALLIQUES (ALLIAGES).

Les conditions d'existence des composés intermétalliques ne correspondent pas aux lois présidant à la formation des composés stœchiométriques, les composés intermétalliques étant souvent considérés comme des phases à domaine d'homogénéité plus ou moins grand. Il n'existe jusqu'à présent aucun classement systématique clair se rapportant à cette catégorie de composés, en fonction des lois auxquelles ils obéissent. Il serait donc prématuré d'essayer de fixer la nomenclature des composés intermétalliques.

Il convient, pour cette raison, d'éviter, dans ce domaine, la formation de noms et de n'utiliser dans tous les cas que la formule, en indiquant, autant que possible, le nombre exact des atomes. Lorsque ce nombre ne peut pas être indiqué, ou s'il s'agit d'un composé intermétallique à domaine d'homogénéité relativement élevé, on peut utiliser une formule simplifiée caractérisant le composé d'une manière approchée. Pour ne pas confondre les composés intermétalliques en question avec des corps à composition stœchiométrique, il convient de caractériser les premiers par un trait tiré au-dessus de la formule, ce qui désignera des corps de composition variable.

Exemple :  $\overline{\text{AuZn}}$  constitue, comme phase  $\beta$  du système Au-Zn, un composé intermétallique stable entre 41 et 58 atomes 0/0 Zn et dont les propriétés s'écartent de celles des constituants Au et Zn. On peut donc utiliser toutes les formules comprises entre  $\text{Au}_{59}\text{Zn}_{41}$  et  $\text{Au}_{42}\text{Zn}_{58}$  ; il suffit d'écrire simplement  $\overline{\text{AuZn}}$ .

Les corps de composition non constante comme  $\overline{\text{AuZn}}$  sont appelés « composés non daltoniens », par opposition avec les « composés daltoniens », dont la composition est définie et constante.

Une étude systématique ultérieure des composés intermétalliques devra tenir compte également du domaine des cristaux mixtes et des structures internes.

### IV. CARACTÉRISATION DE LA MASSE, DE L'ISOTOPIE ET DE L'ÉTAT D'IONISATION, A L'AIDE DU SYMBOLE DE L'ÉLÉMENT.

Dans le cas des réactions nucléaires, la définition usuelle d'un élément par le symbole seul n'est plus suffisante ; il est nécessaire de la compléter par l'indication de la masse et du numéro atomique.

La place de l'indice droit inférieur, à côté du symbole, servant à la caractérisation du rapport stœchiométrique, et celle de l'indice droit supérieur étant destinée à indiquer l'état d'ionisation, on ne dispose, pour indiquer la masse et le numéro atomique, que des endroits correspondants placés à gauche du symbole.

On indiquera donc :



|                                      |                       |
|--------------------------------------|-----------------------|
| à droite, en bas, à côté du symbole, | le nombre d'atomes ;  |
| à droite, en haut, — —               | l'état d'ionisation ; |
| à gauche, en bas, — —                | le numéro atomique ;  |
| à gauche, en haut — —                | la masse atomique.    |

La définition complète du symbole d'un élément se présente donc comme suit :

masse atomique

état d'ionisation

*symbole de l'élément*

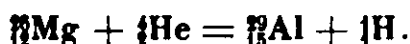
numéro atomique

nombre des atomes.

Exemple :



Cette formule correspond à la molécule de chlore  $\text{Cl}_2$  ionisée normalement, formée d'atomes présentant le numéro d'ordre 17 et la masse 35. Une équation de réaction nucléaire s'écrirait donc comme suit :



#### V. DÉSIGNATION DES GROUPES.

Les composés halogénés doivent être désignés comme des « halogénures » (et non haloïdes ou halides) ; les éléments oxygène, soufre, sélénium et tellure sont des chalcogènes et leurs composés des chalcogénures.

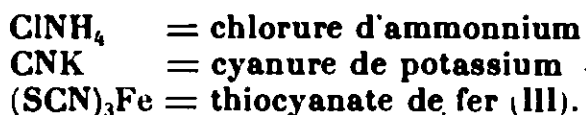
Les métaux alcalins ne doivent pas être nommés « alcalis », ni les métaux alcalino-terreux « terres alcalines », ces noms périmés se rapportant aux oxydes de ces métaux ; ils conviennent de les éviter dans le langage scientifique. On peut par contre utiliser les termes « alcalin » et « alcalino-terreux » dans les mots composés, à la place de : « métal alcalin » ou « métal alcalino-terreux ».

#### C. COMPOSÉS TERNAIRES, QUATERNAIRES, etc.

Les règles énumérées, élaborées pour des composés binaires, sont aussi valables pour des composés à plus de deux éléments.

Les radicaux désignés par des noms spéciaux doivent être considérés comme les constituants élémentaires du composé dans la composition duquel ils entrent.

Exemples :



Lorsque plusieurs constituants électropositifs sont liés à un constituant électronégatif, il convient (de même que dans le cas

des composés binaires) de nommer d'abord le constituant électro-négatif. D'autre part, lorsqu'un composé comporte plusieurs constituants électro-négatifs, il convient de les grouper, tant dans le nom que dans la formule, dans l'ordre des propriétés électro-négatives décroissantes.

Exemple :

SAsFe : snlfoarséniure de fer.

Lorsque le soufre occupe la place de l'oxygène dans un radical acide, on doit le désigner par thio-. Ainsi les combinaisons du radical SCN s'appelleront « thiocyanates » et non pas « sulfocyanates », « sulfocyanures » ou « thiocyanures ».

Pour des sels mixtes, on admettra des noms comme « fluochlorure de plomb », « chlorosulfure de plomb ».

On ne désignera pas les termes « silicoborates », etc., que les composés dans lesquels le silicium est remplacé par Al, Bo, etc.

Exemples :

L'orthose est un silicoaluminate  $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8\text{K}$ .

Le triphane ou spodumène est un silicate d'aluminium et de lithium  $\text{Si}_2\text{O}_6\text{AlLi}$ .

La muscovite est un silicoaluminate d'aluminium et de potassium  $(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{K} \cdot 2\text{OH}_2$ .

#### D. ACIDES OXYGENES.

Pour la plupart des acides oxygénés simples, il existe depuis fort longtemps des noms usuels qu'il ne serait ni rationnel, ni nécessaire de modifier. Il convient seulement de fixer la nomenclature pour une série de cas donnant lieu à des imprécisions, par suite de l'existence de désignations en partie inexactes.

Le tableau ci-dessous cite les principaux acides du soufre, de l'azote, du phosphore et du bore, et donne les noms à utiliser pour l'acide et pour ses sels.

| Formule                           | Acide                | Sels              |
|-----------------------------------|----------------------|-------------------|
| <i>Acides et sels du soufre :</i> |                      |                   |
| $\text{SO}_3\text{H}_2$           | sulfoxylique         | aulfoxylate       |
| $\text{SO}_3\text{O}_2\text{H}_2$ | dithioneux           | dithionite        |
| $\text{SO}_2\text{H}_2$           | sulfureux            | sulfite           |
| $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$  | thiosulfureux        | thiosulfite       |
| $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$  | pyrosulfureux        | pyrosulfite       |
| $\text{SO}_3\text{H}_2$           | sulfurique           | sulfate           |
| $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$  | thiosulfurique       | thio sulfate      |
| $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$  | pyrosulfurique       | pyrosulfate       |
| $\text{SO}_5\text{H}_2$           | peroxymonosulfurique | peroxymonosulfate |
| $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$  | dithionique          | dithionate        |
| $\text{S}_x\text{O}_6\text{H}_2$  | polythionique        | polythionate      |
| $(x=3,4 \text{ etc...})$          |                      |                   |
| $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$  | peroxydisulfurique   | peroxydisulfate   |

#### *Acides et sels de l'azote :*

|                                  |                |               |
|----------------------------------|----------------|---------------|
| $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$ | hyponitieux    | hyponitrite   |
| $\text{NO}_2\text{H}_2$          | nitroxylique   | nitroxylate   |
| $\text{NO}_2\text{H}$            | nitrenx        | nitrite       |
| $\text{NO}_3\text{H}$            | nitrique       | nitrate       |
| $\text{NO}_4\text{H}$            | peroxynitrique | peroxynitrate |

*Acides et sels du phosphore :*

|                                  |                        |                     |
|----------------------------------|------------------------|---------------------|
| $\text{PO}_3\text{H}_2$          | hypophosphoreux        | hypophosphite       |
| $\text{PO}_2\text{H}_2$          | phosphoreux            | phosphite           |
| $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_2$ | pyrophosphoreux        | pyrophosphite       |
| $\text{P}_2\text{O}_4\text{H}_2$ | hypophosphorique       | hypophosphate       |
| $\text{PO}_4\text{H}_2$          | orthophosphorique      | orthophosphate      |
| $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_2$ | pyrophosphorique       | pyrophosphate       |
| $\text{PO}_3\text{H}$            | métaphosphorique       | métaphosphate       |
| $\text{PO}_2\text{H}$            | peroxymonophosphorique | peroxymonophosphate |
| $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}$   | peroxydiphosphorique   | peroxydiphosphate   |

*Acides et sels du bore :*

|                                  |              |             |
|----------------------------------|--------------|-------------|
| $\text{BO}_3\text{H}_2$          | boreux       | —           |
| $\text{B}_2\text{O}_5\text{H}_2$ | hypoborique  | hypoborate  |
| $\text{BO}_4\text{H}_2$          | orthoborique | orthoborate |
| $\text{BO}_3\text{H}$            | métaborique  | métaborate  |
| $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ | tétraborique | tétraborate |

Pour les acides polyboriques et les polyborates, voir F. II.

Plusieurs points de ce tableau nécessitent une justification de la nomenclature fixée :

- 1°  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$  = ac. dithioneux, et non hydrosulfureux ou hyposulfureux ; sels = dithionites.
- 2°  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$  = ac. thiosulfurique et non hydrosulfureux ; sels = thiosulfates.
- 3°  $\text{SO}_3\text{H}_2$  = ac. peroxymonosulfurique et non persulfurique.
- 4°  $\text{NO}_2\text{H}_2$  = ac. nitroxylique et non hydronitreux ; sels = nitroxy-lates.
- 5°  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$  = ac. tétraborique et non pyroborique ; sels = tétraborates.
- 6°  $\text{PO}_3\text{H}_2$  = ac. hypophosphorique ; sels = hypophosphates.

*Composés  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ .* — Le nom d'acide hydrosulfureux avait été attribué autrefois au composé  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$  parce que l'on croyait, avec SCHUTZENBERGER, que ses sels avaient pour formule :  $\text{S}_2\text{O}_4\text{HB}$ . A la suite des travaux de BERNTHSEN et BAZLEN, qui ont montré l'absence d'hydrogène, la formule aujourd'hui admise est  $\text{S}_2\text{O}_4\text{B}_2$ . Il en résulte que la dénomination classique de l'acide hydrosulfureux doit être modifiée. Il est en effet évident que le préfixe « hydro » qui, du reste, n'est pas recommandable dans ce sens comme abréviation de « hydrogène », ne peut être admis que pour des composés contenant de l'hydrogène.

D'autre part, BERNTHSEN et d'autres auteurs ont proposé, pour le même acide, le nom « hyposulfureux ». Cette abréviation serait cause de confusion tant que n'aura pas complètement disparu de la littérature le nom d'acide hyposulfureux pour celui d'acide thiosulfurique, et celui d'hyposulfite pour thiosulfate. Le qualificatif « hypo... eux » est en général réserve pour désigner un acide dans lequel l'élément principal est engagé dans une combinaison avec de l'oxygène, contenant moins d'oxygène que l'acide dont le nom se termine simplement par « eux ». Par exemple :

Acide hypochloreux  $\text{ClOH}$ Acide chloreux  $\text{Cl}_2\text{OH}$ Acide hyponitreux  $\text{NOH}$ Acide nitreux  $\text{NO}_2\text{H}$ 

Etant donné que dans l'acide de formule  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$ , le soufre est lié à une quantité d'oxygène plus faible que dans l'acide dithionique  $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$ , on a admis, conformément à la règle générale de dénomination des acides oxygénés, de désigner l'acide  $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$  sous le nom d'acide dithioneux. Ce terme ne comporte aucune indication sur la constitution du composé.

En ce qui concerne le corps de formule  $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$ , habituellement appelé acide « hyposulfureux », il a été reconnu que sa constitution était la même que celle de l'acide sulfurique  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , dans lequel un atome d'oxygène est remplacé par un atome de soufre il doit donc être appelé « thiosulfurique », conformément à une règle générale, d'après laquelle le préfixe « thio » désigne un corps dans lequel le soufre remplace l'oxygène dans la formule d'un composé.

Enfin, les règles admises conduiraient à appelé acide « byposulfureux » l'acide  $\text{SO}_3\text{H}_2$ . Mais, pour éviter toute ambiguïté, étant donné que ce terme a été employé jusqu'ici dans un sens précis, il a été décidé qu'il devait complètement disparaître. L'acide de formule  $\text{SO}_2\text{H}_2$  sera désigné sous le nom d'acide sulfoxylique.

*L'acide  $\text{SO}_5\text{H}_2$ .* — Il convient de distinguer entre les acides qui peuvent être regardés comme formés par substitution à partir du peroxyde lié :  $-\text{O}-\text{O}-$ , et d'autre part ceux qui dérivent d'un élément à un degré supérieur d'oxydation sans contenir d'oxygène peroxydique. La même distinction peut être faite entre les sels de ces deux catégories d'acides.

Pour les acides ne contenant pas d'oxygène peroxydique, ou pour leurs sels, tels que  $\text{ClO}_4\text{Na}$ ,  $\text{MnO}_4\text{K}$ , la désignation « peracides ou persels » est pleinement justifiée. Quant à ceux de la première catégorie, par exemple  $\text{S}_2\text{O}_8\text{R}_2$ ,  $\text{PO}_5\text{R}_3$ , ils ne doivent pas être confondus avec les persels proprement dits, et ils devront être désignés sous le nom de « peroxyels » ; les acides correspondants seront appelés « peroxyacides ».

Exemples :

$\text{SO}_5\text{H}_2$  = acide peroxymonosulfurique.

$\text{P}_2\text{O}_8\text{H}_4$  = acide peroxydiphosphorique.

$\text{BO}_3\text{NH}_4$  = peroxyborate d'ammonium.

De même, les oxydes analogues à  $\text{O}_2\text{H}_2$  doivent être désignés comme des peroxydes, et non des superoxydes ou des hyperoxydes.

*Acide  $\text{NO}_2\text{H}_2$ .* — L'acide  $\text{NO}_2\text{H}_2$ , qu'il est classique d'appeler hydronitreux, doit plutôt être nommé, par analogie avec l'acide sulfoxylique  $\text{SO}_2\text{H}_2$  : acide nitroxylique. En conséquence, le sel sodique  $\text{NO}_2\text{N}_2$ , obtenu par Zintl, est le nitroxylate de sodium.

*Acide  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$ .* — Les termes : ortho, pyro et méta doivent en général être utilisés de manière que les acides ortho désignent les acides les plus hydroxylés, à l'état libre ou sous forme de sels ou de dérivés organiques.

## Exemples :

$\text{BO}_3\text{H}_3$  = ac. orthoborique.       $\text{PO}_4\text{H}_3$  = ac. orthophosphorique.  
 $\text{CO}_4\text{H}_4$  = ac. orthocarbonique.     $\text{TeO}_6\text{H}_6$  = ac. orthotellurique.  
 $\text{SiO}_4\text{H}_4$  = ac. orthosilicique.       $\text{IO}_6\text{H}_5$  = ac. orthoperiodique.

Les acides pyro et méta dérivent des acides ortho par élimination graduelle d'eau. Les pyroacides sont ceux qui se forme à partir de 2 molécules de l'orthoacide par perte de 1 molécule d'eau. Exemples  $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_5\text{H}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5\text{H}_4$ . Comme l'acide polyborique  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$  (=  $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}_2$ ) est moins riche en eau que l'acide métaborique  $\text{BO}_2\text{H}$  (=  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}_2$ ), il conviendra, pour éviter une exception à la règle, de ne pas appeler l'acide  $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$  acide pyroborique. Il sera conforme à la règle de nomenclature des isopslyacides de l'appeler acide tétraborique (voir F. II).

*Acide  $\text{PO}_3\text{H}_2$ .* — Les sels des acides qui portent le préfixe « hypo » doivent être désignés comme des hypocomposés. Les sels de l'acide hypophosphorique seront ainsi des hypophosphates.

*Remplacement d'un O par un S.* — Les acides dérivés d'acides oxygénés en remplaçant des atomes d'oxygène par des atomes de soufre, sont désignés sous le nom de thioacides, et leurs sels sous le nom de thiosels. Exemples :

$\text{CS}_3\text{H}_2$  = acide trithiocarbonique.  
 $\text{SbS}_4\text{Na}_3$  = tétrathioantimoniate trisodique (en abrégeant : thioantimoniate sodique).

*Groupe  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ .* — Lorsqu'on constate que l'ion hydrogène se trouve (en solution aqueuse ou dans un composé) sous forme de  $[\text{H}_3\text{O}]^+$ , il convient de le désigner comme un ion hydronium (et non hydroxonium).

## E. SELS.

## I. GÉNÉRALITÉS.

Les sels doivent être nommés d'une manière générale de sorte que le nom du métal ou du radical électropositif suive le nom du métalloïde ou du radical acide auquel on a rattaché la terminaison « ite », « ate » ou « ure ». Le mot « de » sépare les termes.

## Exemple :

Nitrate d'argent — Sulfate de magnésium — Carbonate de calcium.  
 Nitrite de sodium — Sulfure de fer — Cyanure de potassium.

Il est inadmissible de dire :

Sulfate de magnésie au lieu de sulfate de magnésium ; carbonate de chaux au lieu de carbonate de calcium ; nitrate d'oxyde d'argent au lieu de nitrate d'argent ; sulfate de sesquioxyde de fer au lieu de sulfate de fer (III).

Les sels mixtes obéissent aux règles énoncées en C.

Exemples :

$\text{CO}_3\text{NaK}$  = carbonate de sodium et de potassium.

$\text{PO}_4\text{KCa}$  = phosphate de potassium et de calcium.

$\text{PO}_4\text{NH}_4\text{Mg}$  = phosphate d'ammonium et de magnésium.

Les sels de composés azotés pouvant être considérés comme des composés « coordonnés », tels que le chlorure d'ammonium, doivent être désignés comme composés de -onium ou de -inium.

Exemples :

Chlorure de tétraméthylammonium — Dichlorure d'hydrazinium — Chlorure de pyridinium.

Si l'on considère, par contre, les composés azotés comme des produits d'addition, il convient de leur appliquer les règles conçues pour ceux-ci (voir plus loin F. V.).

## II. SELS ACIDES (HYDROGÉNOSELS).

On forme les noms rationnels pour les sels acides en utilisant le terme « hydrogéo » qui désigne les atomes d'hydrogène présents dans la molécule. Ce terme vient en préfixe sur le nom qui désigne le radical de l'acide.

$\text{SO}_4\text{HK}$  = hydrogénosulfate de potassium.

$\text{PO}_4\text{HNa}$  = hydrogénocarbonate de sodium.

$\text{CO}_3\text{HNa}$  = hydrogénophosphate disodique.

$\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$  = dihydrogénophosphate monosodique.

Dans les cas compliqués on se servira de la formule.

Exemples :

$4\text{SO}_4\text{K}_2.3\text{SO}_4\text{H}_2 = (\text{SO}_4)_7\text{H}_6\text{K}_8$  : hexahydrogéoheptasulfate octopotassique.

$5\text{SO}_4\text{K}_2.3\text{SO}_4\text{H}_2 = (\text{SO}_4)_4\text{H}_3\text{K}_5$  : trihydrogénotétrasulfate pentapotassique.

Lorsqu'il s'agit de souligner le type du composé plutôt que la composition, on peut utiliser également les termes : sels acides (simples, biacides, etc.), ainsi que sels primaires, secondaires, tertiaires, etc.

La désignation d'après le rapport acide-base par « bi » ne s'accorde pas avec les principes de la nomenclature rationnelle; il est donc faux d'écrire : bicarbonate, bisulfate, bisulfite.

## III. SELS BASIQUES.

Les sels basiques, à groupes hydroxyliques identifiables, pouvant être considérés comme produits d'addition des hydroxydes avec des sels neutres, doivent être désignés comme des hydroxy-sels ».

Exemple :

$(\text{OH})\text{ClCd}$  = hydroxychlorure de cadmium.

Pour les groupes hydroxyliques faisant partie de complexes, il convient de se servir de la nomenclature de WERNER qui désigne ces groupes en les appelant groupes hydroxo-ou -ol.

Les sels basiques dans lesquels le métal est lié à la fois à des restes acides et à des atomes d'oxygène doivent être classés comme des oxysels. S'ils comportent des radicaux à noms spéciaux, on peut utiliser également des expressions dérivées de ces derniers.

Exemples :

$\text{OClBi}$  = oxychlorure de bismuth ou  $\text{Cl}(\text{BiO})$ , chlorure de bismuthyle.

$\text{O}_2(\text{NO}_3)_2\text{U}$  = dioxydinitrate d'uranium (VI) ou  $(\text{NO}_3)_2(\text{UO}_2)$ , nitrate d'uranyle.

Les atomes d'oxygène faisant partie d'un complexe sont soumis à la nomenclature de WERNER; ils constituent des oxoatomes.

## F. COMPOSES SUPERIEURS.

### 1. COMPOSÉS COMPLEXES (COORDONNÉS). GÉNÉRALITÉS.

La nomenclature créée par A. WERNER reste valable pour ces composés. Sa valeur réside dans le fait qu'elle englobe tout leur domaine. Seul le mode de désignation de la valence subit une modification. Pour que celui-ci soit uniforme, aussi bien pour les composés simples que pour les composés coordonnés, il convient d'étendre à ces derniers le principe de Stock adopté pour les premiers.

Dans le cas des cations complexes, de même que pour les composés non complexes, on ajoute le chiffre romain exprimant la valence et placé, entre parenthèses, après le nom de l'élément auquel il se rapporte.

Exemples :

$\text{Cl}_3[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  = chlorure d'hexaquoehrome (III).

$\text{X}[\text{Cr}_3\text{Ac}_6(\text{OH})_2]$  = sel d'hexacétatodihydroxotrichrome (III).

Dans le cas des anions complexes des acides, on procède de la même manière.

Exemples :

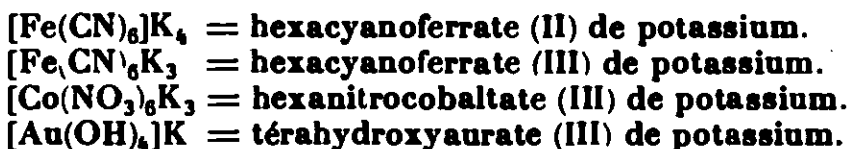
$[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$  = acide hexachloroplatinique (IV).

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$  = acide hexacyanoferrique (II).

Pour des anions complexes des sels, on fait suivre le nom du complexe, comportant la terminaison « ate », du chiffre entre

parenthèses exprimant la valence de l'atome central dudit complexes.

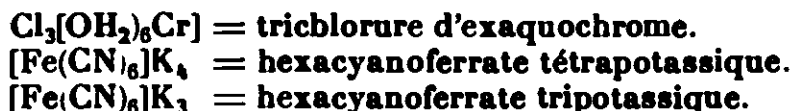
Exemples :



Dans le cas des complexes non ionisables, il n'est pas nécessaire d'indiquer la valence de l'atome central. S'il s'agit de la souligner on procèdera comme pour des cations complexes (voir plus haut).

L'indication de la valence n'est pas indispensable, lorsque le nombre des atomes ou des groupes ionigènes est donné par le nom du composé.

Exemples :



Ce mode d'indication n'est toutefois recommandé que lorsque la valence électrochimique de l'atome central n'est pas connue ou est incertaine, comme par exemple dans les composés contenant ON dans le complexe.

*Classement des radicaux.* — Parmi les radicaux faisant partie du complexe en liaison coordonnée, il convient de désigner dans le nom en premier lieu les restes *acido*: chloro (Cl), cyano (CN), cyanato (NCO), thiocyanato (NCS), sulfato ( $\text{SO}_4$ ), nitro ( $\text{NO}_2$ ), nitrito (ONO), oxalato ( $\text{C}_2\text{O}_4$ ) et hydroxo (OH). Viennent ensuite les radicaux à valence nulle: aquo ( $\text{OH}_2$ ), les amines substituées: [ $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ] et enfin les amines: [ $\text{NH}_2$ ].

## II. ISOPOLYACIDES ET LEURS SELS.

On désigne par isopolyacides, dans le sens le plus large, les acides formés par la réunion de deux ou plusieurs molécules d'un même acide, avec élimination d'eau. Considérés sous cet angle, les pyro- et métaacides, formés à partir de l'orthoacide avec élimination d'eau, font également partie de ce groupe.

Bien que, concernant les polyacides, la règle consistant à remplacer, dans les cas compliqués, le nom du composé par la formule, soit particulièrement indiquée, il est d'autre part nécessaire de disposer d'une nomenclature rationnelle, au moins pour désigner les groupes de composés.

Parmi les principaux représentant du groupe des isopolyacides, il convient de citer les acides boriques, siliciques, molybdiques, tungstiques et vanadiques, qui serviront d'exemples de l'application des règles.



Sans nous préoccuper de la question de la constitution de ces composés (question incomplètement résolue à ce jour), nous proposons de traduire la formule brute par le rapport acide-base, ce qui permettrait de définir les composés de cette catégorie d'une manière claire, nette et systématique. La définition par le rapport base-acide a d'ailleurs été utilisée dans la description des polyacides et de leurs sels, dans le « Handbuch des anorganischen Chemie », de GMELIN; elle a permis dans tous les cas un classement juste et indiscutable, même des composés les plus compliqués.

Pour la formation des noms, on peut procéder de deux manières :

1° La composition est donnée en ajoutant dans l'expression qui permet de dénommer le corps, un préfixe grec (mono, di, etc.), indiquant le nombre des atomes du métalloïde principal de l'anhydride d'une part, du métal d'autre part. (Voir B. II. 2° p. 816.)

2° On traduit la formule la plus simple, exprimant la composition analytique du composé, par le rapport : molécules d'anhydride d'acide/molécules de base anhydre. On désigne le nombre des constituants anhydrides d'acide et basiques dans le nom par des termes grecs. Le rapport « anhydride d'acide/base » est exprimé après le nom par une fraction en chiffres arabes placée entre parenthèses.

Dans les deux cas, le constituant acide doit être nommé avant le constituant basique (en langue française). Les atomes d'hydrogène de l'acide doivent être traduits par « hydrogène » ; ils seront toujours mentionnés dans le nom (même lorsqu'il s'agit de l'acide libre).

#### NOTATION D'APRÈS LE RAPPORT ACIDE-BASE.

| Formules<br>brutes.<br>Notation<br>analytique. | Noms avec<br>préfixes grecs         | Formules<br>brutes.<br>Notation<br>dualistique. | Noms d'après le rapport  | Noms<br>coaractuels        |
|------------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------|----------------------------|
| <i>Borates :</i>                               |                                     |                                                 |                          |                            |
| $\text{BO}_3\text{Na}_2$                       | (Mono)borate<br>trisodique (1)      | $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{ONa}_2$      | Borate de sodium (1 : 3) | Orthoborate                |
| $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2$              | Diborate<br>tétrasodique            | $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ONa}_2$      | Borate de sodium (1 : 2) | Pyroborate                 |
| $\text{BO}_2\text{Na}$                         | (Mono)borate de<br>(mono)sodium (2) | $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$       | Borate de sodium (1 : 1) | Hétaborate<br>Monoborate   |
| $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2$              | Tétraborate<br>disodique            | $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$      | Borate de sodium (2 : 1) | Tétraborate<br>Pyroborate  |
| $\text{B}_3\text{O}_5\text{Na}$                | Triborate de<br>sodium (3)          | $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$      | Borate de sodium (3 : 1) | Hexaborate<br>Triborate    |
| $\text{B}_8\text{O}_{13}\text{Na}_2$           | Octoborate<br>disodique             | $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$      | Borate de sodium (4 : 1) | Octoborate<br>Tétraborate  |
| $\text{B}_5\text{O}_9\text{Na}$                | Pentaborate de<br>sodium (4)        | $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$      | Borate de sodium (5 : 1) | Décaborate<br>Pentaborate  |
| $\text{B}_{12}\text{O}_{19}\text{Na}_2$        | Dodécaborate<br>disodique           | $6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONa}_2$      | Borate de sodium (6 : 1) | Dodécaborate<br>Hexaborate |

#### *Silicates :*

|                                       |                                |                                     |                            |               |
|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|---------------|
| $\text{SiO}_4\text{Na}_2$             | (Mono)silicate<br>tétrasodique | $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ONa}_2$  | Silicate de sodium (1 : 2) | Orthosilicate |
| $\text{Si}_2\text{O}_7\text{Na}_2$    | Disilicate<br>hexasodique      | $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{ONa}_2$ | Silicate de sodium (2 : 3) | Pyrosilicate  |
| $\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Na}_4$ | Trisilicate<br>octasodique     | $3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{ONa}_2$ | Silicate de sodium (3 : 4) | Pyrosilicate  |

*Silicates (suite)*

|                                       |                           |                                     |                            |              |
|---------------------------------------|---------------------------|-------------------------------------|----------------------------|--------------|
| $\text{SiO}_2\text{Na}_2$             | Monosilicate disodique    | $\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$   | Silicate de sodium (1 : 1) | Métasilicate |
| $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Na}_6$    | Tétrasilicate hexasodique | $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{ONa}_2$ | Silicate de sodium (4 : 3) | Métasilicate |
| $\text{Si}_3\text{O}_8\text{Na}_6$    | Triasilicate tétrasodique | $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{ONa}_2$ | Silicate de sodium (3 : 2) | Métasilicate |
| $\text{Si}_4\text{O}_{11}\text{Na}_8$ | Trisilicate disodique     | $3\text{SiO}_2 \cdot \text{ONa}_2$  | Silicate de sodium (3 : 1) | Métasilicate |

*Molybdates :*

|                                             |                             |                                      |                              |                  |
|---------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|------------------------------|------------------|
| $\text{MoO}_3\text{Na}_2$                   | Monomolybdate disodique     | $\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$    | Molybdate de sodium (1 : 1)  | Molybdate normal |
| $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_4$          | Dimolybdate disodique       | $2\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Molybdate de sodium (2 : 1)  | Dimolybdate      |
| $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{24}$ | Dodecamolybdate décasodique | $12\text{MoO}_3 \cdot 5\text{ONa}_2$ | Molybdate de sodium (12 : 5) | Paramolybdate    |
| $\text{Mo}_3\text{O}_{10}\text{Na}_6$       | Trimolybdate disodique      | $3\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Molybdate de sodium (3 : 1)  | Trimolybdate     |
| $\text{Mo}_4\text{O}_{13}\text{Na}_8$       | Tétramolybdate disodique    | $4\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Molybdate de sodium (4 : 1)  | Tétramolybdate   |

et ainsi de suite jusqu'à  $16\text{MoO}_3 \cdot \text{ONa}_2$ .

*Tungstates :*

|                                            |                             |                                     |                              |                                         |
|--------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------|
| $\text{WO}_3\text{Na}_2$                   | Monotungstate disodique     | $\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$    | Tungstate de sodium (1 : 1)  | Tungstate normal                        |
| $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_4$          | Tritungstate tétrasodique   | $3\text{WO}_3 \cdot 2\text{ONa}_2$  | Tungstate de sodium (3 : 2)  | Tungstate                               |
| $\text{W}_2\text{O}_7\text{Na}_4$          | Ditungstate disodique       | $2\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Tungstate de sodium (2 : 1)  | Ditungstate                             |
| $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{24}$ | Dodecatungstate décasodique | $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{ONa}_2$ | Tungstate de sodium (12 : 5) | Paratungstate                           |
| $\text{W}_3\text{O}_{10}\text{Na}_6$       | Tritungstate disodique      | $3\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Tungstate de sodium (3 : 1)  | Tritungstate                            |
| $\text{W}_4\text{O}_{13}\text{Na}_8$       | Tétratungstate disodique    | $4\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Tungstate de sodium (4 : 1)  | Tétratungstate<br>Métatungstate hydraté |
| etc...                                     |                             |                                     |                              |                                         |
| $\text{W}_8\text{O}_{25}\text{Na}_{16}$    | Octotungstate               | $8\text{WO}_3 \cdot \text{ONa}_2$   | Tungstate de sodium (8 : 1)  | Octotungstate                           |

*Vanadates :*

|                                      |                         |                                            |                            |                      |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------|----------------------------|----------------------|
| $\text{VO}_2\text{Na}_2$             | Monovanadate trisodique | $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{ONa}_2$ | Vanadate de sodium (1 : 3) | Orthovanadate normal |
| $\text{V}_2\text{O}_5\text{Na}_2$    | Divanadate tétrasodique | $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{ONa}_2$ | Vanadate de sodium (1 : 2) | Pyrovanadate         |
| $\text{VO}_2\text{Na}$               | Monovanadate sodique    | $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{ONa}_2$  | Vanadate de sodium (1 : 1) | Métavanadate         |
| $\text{V}_4\text{O}_{14}\text{Na}_8$ | Tétravanadate disodique | $2\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{ONa}_2$ | Vanadate de sodium (2 : 1) | Tétravanadate        |
| $\text{V}_3\text{O}_{11}\text{Na}_6$ | Trivanadate sodique     | $3\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{ONa}_2$ | Vanadate de sodium (3 : 1) | Hexavanadate         |

(1) On peut écrire aussi  $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_6$  Diborate hexasodique.

(2) — —  $\text{B}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  Diborate disodique.

(3) — —  $\text{B}_4\text{O}_{10}\text{Na}_8$  Hexaborate disodique.

(4) — —  $\text{B}_{10}\text{O}_{15}\text{Na}_{10}$  Décaborate disodique.

Dans les cas compliqués ne permettant pas une telle interprétation de la formule, il est le plus rationnel de se servir exclusivement de celle-ci.

Exemple :

$\text{V}_5\text{O}_{16}\text{H}_2\text{Ba}_2(\text{VO}_2) = \text{Dihydrogénépentavanadate dibarytique et de vanadyle.}$

On groupera en conséquence les composés des tungstatea avec bases organiques dans la catégorie des « tungstates + bases organiques ». Celle-ci comporte des sous-groupes tels que les tungstates d'ammonium et de méthyle, les tungstates d'ammonium et de propyle, etc., suivis de composés désignés simplement par leur formule, la formation d'un nom étant souvent difficile et ne conduisant qu'à une confusion.

### III. HÉTÉROPOLYACIDES ET LEURS SELS.

Les formules des hétéropolyacides ou de leurs sels seront formées de la même manière que celles des isopolyacides, par le rapport acide-base, en utilisant à cet effet la formule la plus simple exprimant la composition analytique.

On décompose en conséquence la formule :

pour l'acide: oxyde du métalloïde — oxyde du métal — eau ;

pour le sel: oxyde du métalloïde — oxyde du métal — oxyde basique.

Le nombre des atomes des deux éléments formant l'acide, résultant de cette formule la plus simple, est traduit dans le nom par des chiffres arabes. Le nom ainsi obtenu n'aura de valeur que pour faciliter le classement en groupes ; pour plus de précision on se servira, autant que possible de la formule.

Exemples :

|                                                          |                                                                  |                                                                                       |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{PO}_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot \text{K}_3$     | $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{OK}_3$ | = phospho-12-molybdate tripotassique ou : 12 molybdato-phosphate tripotassique.       |
| $\text{PO}_3 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot \text{K}_3$      | $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{WO}_3 \cdot 3 \text{OK}_3$  | = phospho-12-tungstate tripotassique ou : 24 tungstato-phosphate tripotassique.       |
| $2 \text{PO}_3 \cdot 17 \text{WO}_3 \cdot \text{K}_{10}$ | $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 17 \text{WO}_3 \cdot 5 \text{OK}_3$  | = diphospho-17-tungstate décapotassique ou : 17 tungstato-diphosphate décapotassique. |
| $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot \text{K}_3$     | $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot 4 \text{OK}_3$          | = silico-12-tungstate octopotassique ou : 12 tungstato-silicate octopotassique.       |
| $\text{BO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3 \cdot \text{K}_3$      | $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24 \text{WO}_3 \cdot 5 \text{OK}_3$  | = boro-12-tungstate pentapotassique ou : 12 tungstato-borate pentapotassique.         |

### IV. SELS DOUBLES.

Les noms des sels doubles se forment à partir des noms des sels simples qu'ils comprennent. L'ordre des cations y est donné suivant leur nature électropositive décroissante. Les constituants communs des sels ne doivent être nommés qu'une seule fois.

Exemples :

$\text{ClK} \cdot \text{SO}_4 \text{Mg}$  = chlorure de potassium et de magnésium.

$\text{SO}_4 \text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4 \text{Ca}$  = sulfate de sodium et de calcium.

$\text{Cl}_2 \text{Ca} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{OCa} \cdot 10 \text{OH}_2$  = chloroaluminate de calcium.

$\text{ClK} \cdot \text{Cl}_2 \text{Mg}$  = chlorosulfate de potassium et de magnésium.

Dans les troisième et quatrième exemples, on a formé un mot composé.

## V. HYDRATES, AMMONIACATES ET AUTRES COMPOSÉS D'ADDITION.

Pour les composés qui contiennent des molécules  $\text{OH}_2$ ,  $\text{O}_2\text{H}_2$  ou  $\text{NH}_3$ , on les désignera respectivement par les termes suivants : hydrates, peroxydrates (et non perhydrates), et ammoniacates. Pour indiquer le nombre des molécules qui interviennent, on utilisera soit le chiffre grec, soit le chiffre arabe. Sur la façon de de l'écrire, voir (A. H.).

Dans les noms particuliers de ces composés d'addition,  $\text{OH}_2$  pourra aussi être désigné sous celui de peroxyde d'hydrogène.

## Exemples :

$\text{O}_2\text{Ba}.\text{O}_2\text{H}_2$  = peroxyhydrate de peroxyde de baryum.

$\text{Cl}_3\text{Ca}.6\text{OH}_2$  = hexahydrate de chlorure de calcium.

$\text{Cl}_2\text{Ca}.4\text{OH}_2$  = tétrahydrate de chlorure de calcium.

$\text{Cl}_2\text{Ca}.2\text{OH}_2$  = dihydrate de chlorure de calcium.

$\text{Cl}_2\text{Ca}.\text{OH}_2$  = monohydrate de chlorure de calcium.

Le nom commun à tout le groupe est : hydrates de chlorure de calcium.

$\text{O}_2\text{HNa}.\text{O}_2\text{H}_2$  = peroxyhydrate d'hydrogénéperoxyde de sodium.

$\text{Cl}_3\text{Al}.x\text{NH}_3$  = ammoniacate de chlorure d'aluminium.

Lorsque les molécules en question seront engagées dans des complexes, on les désignera par les termes aquo-, peroxydrato-, amino-, (Voir F. I.)

## Exemples :

$\text{Cl}_3[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$  = chlorure d'hexamminochrome (III).

$\text{Cl}_3[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]$  = chlorure d'hexaquochrome (III).

$\text{Cl}[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4\text{Cl}_2].2\text{OH}_2$  = dihydrate de chlorure de dichlorotétraquochrome (III).

*Autres composés d'addition.* — Les composés formés par addition de  $\text{Cl}_3\text{P}$ ,  $\text{ClNO}$ ,  $\text{SH}_2$ , etc., ne seront pas désignés par des noms, mais plutôt par leurs formules. Dans certains cas, on peut faire usage de locutions :

## Exemples :

$\text{Cl}_3\text{Al}.\text{ClNO}$  = composé de chlorure d'aluminium et de chlorure de nitrosyle.

$\text{Cl}_3\text{Al}.\text{SH}_2$  = composé de chlorure d'aluminium et de sulfure d'hydrogène.

$\text{Cl}_3\text{Al}.4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  = composé de chlorure d'aluminium et d'alcool.

On peut utiliser des locutions de ce type (composés de chlorure d'aluminium, avec des composés oxygénés de l'azote, avec des composés sulfurés, avec des composés organiques, etc.) dans une nomenclature systématique pour désigner les familles de composés.

# CINQUIÈME RAPPORT DE LA COMMISSION DES ATOMES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

*Président : F. W. ASTON.*

*Membres : N. BOHR, O. HAHN, W. D. HARKINS, F. JOLIOT,  
R. S. MULLIKEN, M. L. OLIPHANT.*

---

Les modifications suivantes de la table sont recommandées :

Le symbole (M) pour le nombre de masse est remplacé par le symbole (A), conformément à l'usage général.

**Lithium.** — Le chiffre 7.9 pour l'abondance relative de  ${}^6\text{Li}$  est probablement trop élevé, en raison de l'incertitude de la correction pour l'effet isotopique dans l'évaporation libre. Une valeur inférieure 7.5 est préconisée, en accord avec les mesures de HOFF LU (1).

**Carbone.** — Les recherches très complètes effectuées par NIER et GULBRANSEN (2) montrent que l'abondance relative de  ${}^{13}\text{C}$  varie de façon appréciable dans la nature. La valeur moyenne 1.1 est maintenant recommandée, ce qui est tout à fait conforme au travail antérieur de BROSI et HARKINS (3).

**Chrome et Fer.** — On recommande les chiffres d'abondance relative des isotopes, calculés d'après les travaux de NIER (4).

**Molybdène.** — On dispose à présent, grâce au travail de MATTAUCH et LICHTBLAU, de résultats photométriques plus précis (5).

**Europium.** — Le travail de LICHTBLAU avec des plaques améliorées indique que le plus lourd des deux isotopes de cet élément est légèrement plus abondant (6).

**Celtium.** — Un nouvel isotope rare a été découvert par DEMPSTER et son abondance est estimée à 0.3 pour cent (7).

**Uranium.** — Les mesures de NIER indiquent la présence du troisième isotope 234 (U II) et fournissent des chiffres précis pour l'abondance des deux autres (8).

(1) HOFF LU, *Phys. Rev.*, 1938, 53, 845.

(2) A. O. NIER et E. A. GULBRANSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 697.

(3) H. R. BROSI et W. D. HARKINS, *Phys. Rev.*, 1937, 52, 473.

(4) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 1143.

(5) J. MATTAUCH et H. LICHTBLAU, *Z. Phys. Chem.*, 1939, B 42, 288.

(6) H. LICHTBLAU, *Naturwiss.*, 1939, 27, 260.

(7) A. J. DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 794.

(8) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 150.

## TABLE INTERNATIONALE DES ISOTOPES STABLES POUR 1940.

(Les chiffres en italique proviennent de mesures grossières ou indirectes, entre parenthèses ils sont douteux. w = isotope de faible abondance et indéterminée).

| Symbole | Numéro atomique (Z) | Nombre de masse (A) | Abondance relative (0/0) | Symbole | Numéro atomique (Z) | Nombre de masse (A) | Abondance relative (0/0) |
|---------|---------------------|---------------------|--------------------------|---------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| H       | 1                   | 1                   | 99,98                    | Ca      | 20                  | 40                  | 98,97                    |
| D       |                     | 2                   | 0,02                     |         |                     | 42                  | 0,64                     |
| He      | 2                   | 4                   | 100                      |         |                     | 43                  | 0,145                    |
| Li      | 3                   | 6                   | 7,5                      |         |                     | 44                  | 2,06                     |
|         |                     | 7                   | 92,5                     |         |                     | 46                  | 0,0033                   |
| Gl      | 4                   | 0                   | 100                      |         |                     | 46                  | 0,185                    |
| B       | 5                   | 10                  | 20                       | Sc      | 21                  | 45                  | 100                      |
|         |                     | 11                  | 80                       | Ti      | 22                  | 46                  | 7,94                     |
| C       | 6                   | 12                  | 98,9                     |         |                     | 47                  | 7,75                     |
|         |                     | 13                  | 1,1                      |         |                     | 48                  | 73,46                    |
| N       | 7                   | 14                  | 99,02                    |         |                     | 49                  | 5,52                     |
|         |                     | 15                  | 0,38                     |         |                     | 50                  | 5,34                     |
| O       | 8                   | 16                  | 99,76                    | V       | 23                  | 51                  | 100                      |
|         |                     | 17                  | 0,04                     | Cr      | 24                  | 50                  | 4,49                     |
|         |                     | 18                  | 0,020                    |         |                     | 52                  | 83,78                    |
| F       | 9                   | 10                  | 100                      |         |                     | 53                  | 9,43                     |
| Ne      | 10                  | 20                  | 99,00                    |         |                     | 54                  | 2,30                     |
|         |                     | 21                  | 0,27                     | Mn      | 25                  | 56                  | 100                      |
|         |                     | 22                  | 9,73                     | Fe      | 26                  | 54                  | 6,0                      |
| Na      | 11                  | 23                  | 100                      |         |                     | 56                  | 91,6                     |
| Mg      | 12                  | 24                  | 77,4                     |         |                     | 57                  | 2,1                      |
|         |                     | 25                  | 11,5                     |         |                     | 58                  | 0,28                     |
|         |                     | 26                  | 11,1                     | Co      | 27                  | 57                  | 0,2                      |
| Al      | 13                  | 27                  | 100                      |         |                     | 59                  | 99,8                     |
| Si      | 14                  | 28                  | 89,6                     | Ni      | 28                  | 58                  | 66,4                     |
|         |                     | 29                  | 6,2                      |         |                     | 60                  | 26,7                     |
|         |                     | 30                  | 4,2                      |         |                     | 61                  | 1,6                      |
| P       | 15                  | 31                  | 100                      |         |                     | 62                  | 3,7                      |
| S       | 16                  | 32                  | 95,1                     |         |                     | 64                  | 1,6                      |
|         |                     | 33                  | 0,74                     | Cu      | 29                  | 63                  | 68                       |
|         |                     | 34                  | 4,2                      |         |                     | 65                  | 32                       |
|         |                     | (36)                | (0,016)                  | Zn      | 30                  | 64                  | 50,9                     |
| Cl      | 16                  | 35                  | 75,4                     |         |                     | 66                  | 27,3                     |
|         |                     | 37                  | 24,6                     |         |                     | 67                  | 3,9                      |
| A       | 18                  | 38                  | 0,31                     |         |                     | 68                  | 17,4                     |
|         |                     | 38                  | 0,06                     |         |                     | 70                  | 0,5                      |
|         |                     | 40                  | 99,63                    | Ga      | 31                  | 69                  | 61,2                     |
| K       | 19                  | 39                  | 93,4                     |         |                     | 71                  | 38,6                     |
|         |                     | 40                  | 0,01                     | Ge      | 32                  | 70                  | 21,2                     |
|         |                     | 41                  | 6,6                      |         |                     | 72                  | 27,3                     |
|         |                     |                     |                          |         |                     | 73                  | 7,9                      |
|         |                     |                     |                          |         |                     | 74                  | 37,1                     |
|         |                     |                     |                          |         |                     | 76                  | 6,5                      |
|         |                     |                     |                          | As      | 33                  | 75                  | 100                      |

| Symbole | Numéro<br>atomique<br>(Z) | Nombre<br>de masse<br>(A) | Abondance<br>relative<br>(0/0) |
|---------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| Se      | 34                        | 74                        | 0,9                            |
|         |                           | 76                        | 9,5                            |
|         |                           | 77                        | 8,3                            |
|         |                           | 78                        | 24,0                           |
|         |                           | 80                        | 48,0                           |
|         |                           | 82                        | 9,3                            |
| Br      | 35                        | 79                        | 50,6                           |
|         |                           | 81                        | 49,4                           |
| Kr      | 36                        | 78                        | 0,35                           |
|         |                           | 80                        | 2,01                           |
|         |                           | 82                        | 11,53                          |
|         |                           | 83                        | 11,53                          |
|         |                           | 84                        | 57,11                          |
|         |                           | 86                        | 17,47                          |
| Rb      | 37                        | 85                        | 72,8                           |
|         |                           | 87                        | 27,2                           |
| Sr      | 38                        | 84                        | 0,56                           |
|         |                           | 86                        | 9,86                           |
|         |                           | 87                        | 7,02                           |
|         |                           | 88                        | 82,56                          |
| Y       | 39                        | 89                        | 100                            |
| Zr      | 40                        | 90                        | 48                             |
|         |                           | 91                        | 11,5                           |
|         |                           | 92                        | 22                             |
|         |                           | 94                        | 17                             |
|         |                           | 96                        | 1,5                            |
| Nb      | 41                        | 93                        | 100                            |
| Mo      | 42                        | 92                        | 15,5                           |
|         |                           | 94                        | 8,7                            |
|         |                           | 95                        | 16,3                           |
|         |                           | 96                        | 16,8                           |
|         |                           | 97                        | 8,7                            |
|         |                           | 98                        | 25,4                           |
|         |                           | 100                       | 8,6                            |
| Ru      | 44                        | 96                        | 5                              |
|         |                           | (98)                      |                                |
|         |                           | 99                        | 12                             |
|         |                           | 100                       | 14                             |
|         |                           | 101                       | 22                             |
|         |                           | 102                       | 30                             |
|         |                           | 104                       | 17                             |
| Rh      | 45                        | 101                       | 0,1                            |
|         |                           | 103                       | 99,9                           |
| Pd      | 46                        | 102                       | 0,8                            |
|         |                           | 104                       | 9,3                            |
|         |                           | 105                       | 22,6                           |
|         |                           | 106                       | 27,2                           |
|         |                           | 109                       | 26,8                           |
| Ag      | 47                        | 110                       | 13,5                           |
|         |                           | 107                       | 52,5                           |
|         |                           | 109                       | 47,5                           |
| Cd      | 48                        | 106                       | 1,4                            |
|         |                           | 108                       | 1,0                            |
|         |                           | 110                       | 12,8                           |
|         |                           | 111                       | 13,0                           |
|         |                           | 112                       | 24,2                           |
|         |                           | 113                       | 12,3                           |
|         |                           | 114                       | 28,0                           |
|         |                           | 116                       | 7,3                            |

| Symbole | Numéro<br>atomique<br>(Z) | Nombre<br>de masse<br>(A) | Abondance<br>relative<br>(0/0) |
|---------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|
| In      | 49                        | 113                       | 4,5                            |
|         |                           | 115                       | 95,5                           |
| Sn      | 50                        | 112                       | 1,1                            |
|         |                           | 114                       | 0,8                            |
|         |                           | 115                       | 0,4                            |
|         |                           | 116                       | 15,5                           |
|         |                           | 117                       | 9,1                            |
|         |                           | 118                       | 22,5                           |
|         |                           | 119                       | 9,8                            |
|         |                           | 120                       | 28,5                           |
|         |                           | 122                       | 5,5                            |
|         |                           | 124                       | 6,8                            |
| Sb      | 51                        | 121                       | 56                             |
|         |                           | 123                       | 44                             |
| Te      | 52                        | 120                       | w                              |
|         |                           | 122                       | 2,9                            |
|         |                           | 123                       | 1,6                            |
|         |                           | 124                       | 4,5                            |
|         |                           | 125                       | 6,0                            |
|         |                           | 126                       | 19,0                           |
|         |                           | 128                       | 32,8                           |
|         |                           | 130                       | 33,1                           |
| I       | 53                        | 127                       | 100                            |
| Xe      | 54                        | 124                       | 0,094                          |
|         |                           | 126                       | 0,088                          |
|         |                           | 128                       | 1,90                           |
|         |                           | 129                       | 26,23                          |
|         |                           | 130                       | 4,07                           |
|         |                           | 131                       | 21,17                          |
|         |                           | 132                       | 26,96                          |
|         |                           | 134                       | 10,54                          |
|         |                           | 136                       | 8,95                           |
|         |                           | 133                       | 100                            |
| Cs      | 55                        | 133                       | 100                            |
| Ba      | 56                        | 130                       | 0,101                          |
|         |                           | 132                       | 0,097                          |
|         |                           | 134                       | 2,42                           |
|         |                           | 135                       | 6,6                            |
|         |                           | 136                       | 7,8                            |
|         |                           | 137                       | 11,3                           |
|         |                           | 138                       | 71,7                           |
| La      | 57                        | 139                       | 100                            |
| Ce      | 58                        | 136                       | w                              |
|         |                           | 138                       | w                              |
|         |                           | 140                       | 89                             |
|         |                           | 142                       | 11                             |
| Pr      | 59                        | 141                       | 100                            |
| Nd      | 60                        | 142                       | 25,95                          |
|         |                           | 143                       | 13,0                           |
|         |                           | 144                       | 22,6                           |
|         |                           | 145                       | 9,2                            |
|         |                           | 146                       | 16,5                           |
|         |                           | 148                       | 6,8                            |
|         |                           | 150                       | 5,95                           |
| Sm      | 62                        | 144                       | 3                              |
|         |                           | 147                       | 17                             |
|         |                           | 148                       | 14                             |
|         |                           | 149                       | 15                             |
|         |                           | 150                       | 5                              |
|         |                           | 152                       | 26                             |
|         |                           | 154                       | 20                             |

| Symbole | Numéro atomique (Z) | Nombre de masse (A) | Abondance relative (0/0) | Symbole | Numéro atomique (Z) | Nombre de masse (A) | Abondance relative (0/0) |
|---------|---------------------|---------------------|--------------------------|---------|---------------------|---------------------|--------------------------|
| Eo      | 68                  | 151                 | 40,1                     | W       | 74                  | 180                 | 0,2                      |
|         |                     | 153                 | 50,9                     |         |                     | 182                 | 22,6                     |
| Gd      | 64                  | 152                 | 0,2                      |         |                     | 183                 | 17,3                     |
|         |                     | 154                 | 1,5                      |         |                     | 184                 | 30,1                     |
|         |                     | 155                 | 21                       |         |                     | 186                 | 20,8                     |
|         |                     | 156                 | 22                       | Re      | 75                  | 185                 | 38,2                     |
|         |                     | 157                 | 17                       |         |                     | 187                 | 61,8                     |
|         |                     | 158                 | 22                       | Os      | 76                  | 184                 | 0,018                    |
|         |                     | 160                 | 16                       |         |                     | 186                 | 1,58                     |
| Tb      | 68                  | 150                 | 100                      |         |                     | 187                 | 1,64                     |
| Dy      | 66                  | 158                 | 0,01                     |         |                     | 188                 | 13,3                     |
|         |                     | 160                 | 1,5                      |         |                     | 189                 | 16,2                     |
|         |                     | 161                 | 22                       |         |                     | 190                 | 36,4                     |
|         |                     | 163                 | 24                       |         |                     | 192                 | 40,9                     |
|         |                     | 163                 | 24                       | Ir      | 77                  | 191                 | 38,5                     |
| Ho      | 67                  | 164                 | 28                       |         |                     | 193                 | 61,5                     |
|         |                     | 165                 | 100                      | Pt      | 78                  | 192                 | 0,8                      |
| Er      | 68                  | 162                 | 0,25                     |         |                     | 194                 | 30,2                     |
|         |                     | 164                 | 2                        |         |                     | 195                 | 35,3                     |
|         |                     | 166                 | 35                       |         |                     | 196                 | 25,6                     |
|         |                     | 167                 | 24                       |         |                     | 198                 | 7,2                      |
|         |                     | 168                 | 29                       | Au      | 79                  | 197                 | 100                      |
|         |                     | 170                 | 10                       |         |                     | 199                 | 0,15                     |
| Tu      | 66                  | 160                 | 100                      | Hg      | 80                  | 198                 | 10,11                    |
|         |                     | 168                 | 0,06                     |         |                     | 199                 | 17,03                    |
|         |                     | 170                 | 2                        |         |                     | 200                 | 23,26                    |
|         |                     | 171                 | 9                        |         |                     | 201                 | 13,17                    |
| Yb      | 70                  | 172                 | 23                       |         |                     | 202                 | 29,96                    |
|         |                     | 173                 | 17                       |         |                     | 204                 | 6,72                     |
|         |                     | 174                 | 37                       | Tl      | 81                  | 203                 | 26,1                     |
|         |                     | 176                 | 12                       |         |                     | 205                 | 70,9                     |
| Lo      | 71                  | 175                 | 97,5                     | Pb      | 82                  | 204                 | 1,5                      |
|         |                     | 176                 | 2,5                      |         |                     | 206                 | 23,5                     |
| Cl      | 72                  | 174                 | 0,3                      |         |                     | 207                 | 22,7                     |
|         |                     | 176                 | 5                        |         |                     | 208                 | 52,3                     |
|         |                     | 177                 | 19                       | Bi      | 83                  | 209                 | 100                      |
|         |                     | 178                 | 28                       |         |                     | 210                 | (100)                    |
|         |                     | 179                 | 18                       | Th      | 90                  | 232                 | (100)                    |
| Ta      | 73                  | 180                 | 30                       |         |                     | 234                 | 0,006                    |
|         |                     | 181                 | 100                      |         |                     | 235                 | 0,71                     |
|         |                     |                     |                          |         |                     | 238                 | 99,28                    |



# DIXIÈME RAPPORT

## DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

par G. P. BAXTER (Président), M. GUICHARD, O. HÖNIOSCHMID  
et R. WHITLAW-GRAT.

Le présent rapport du Comité comprend la période de douze mois allant du 30 septembre 1938 au 30 septembre 1939 (1).

Trois changements ont été adoptés dans la table des poids atomiques.

|                      |          |         |
|----------------------|----------|---------|
| L'hydrogène passe de | 1,0081 à | 1,0080. |
| Le fer passe de      | 55,84 à  | 55,85.  |
| Le lutécium passe de | 175,00 à | 174,99. |

**Hydrogène.** — Un certain nombre de recherches sur le rapport  $^1\text{H}/^2\text{H}$  dans certaines eaux naturelles, effectuées au cours des quatre dernières années, ont donné des valeurs plus élevées que 5000, chiffre qui avait été utilisé lors de l'évaluation du poids atomique de l'hydrogène pour la table (voir le huitième rapport de ce comité).

|                                                                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| JOHNSTON, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1935, <b>57</b> , 484            | 5900 |
| TRONSTAD, NORDHAGEN et BRUN, <i>Nature</i> , 1935, <b>136</b> , 515     | 5840 |
| HALL et JONES, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1936, <b>58</b> , 1915      | 6550 |
| GABBARO et DOLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1937, <b>59</b> , 181     | 7020 |
| MORITA et TITANI, <i>Bull. Chem. Soc. Japan</i> , 1938, <b>13</b> , 419 | 6320 |
| TRONSTAD et BRUN, <i>Trans. Faraday Soc.</i> , 1938, <b>34</b> , 766    | 5400 |
| VOSKUYL, Thèse, <i>Harvard University</i> , 1938                        | 6700 |
| SWARTOUT et DOLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1939, <b>61</b> , 2025   | 6700 |
| SWARTOUT et DOLE, <i>J. Amer. Chem. Soc.</i> , 1939, <b>61</b> , 2025   | 6880 |

Comme avec  $^1\text{H} = 1,00785$  (à l'échelle chimique) et  $^1\text{H}/^2\text{H} = 6000$ , le poids atomique de l'hydrogène des eaux naturelles devient 1,0080, cette valeur a été adoptée pour la table, bien que la nature de l'hydrogène puisse être, dans tout composé, sujette à une légère incertitude.

(1) Les auteurs de mémoires concernant les poids atomiques sont priés d'envoyer aussitôt que possible des tirages à part à chacun des quatre membres du Comité : le Professeur G. P. BAXTER, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A. ; le Professeur M. GUICHARD, Faculté des Sciences, 1. rue Victor-Cousin, Paris (5<sup>e</sup>), France ; le Professeur O. HÖNIOSCHMID, Sophienstrasse 9/2, Munich, Allemagne ; le Professeur R. WHITLAW-GRAY, University of Leeds, Leeds, Angleterre.

**Chlore.** — HÖNIGSCHMID et HIRSCHOLD-WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1939, 242, 222) ont déterminé le poids atomique du chlore sur des échantillons de gaz chlorhydrique soumis à une séparation isotopique par CLAUSIUS et DICKEL au moyen de la méthode de diffusion thermique. Des quantités pesées d'argent étaient précipitées par un excès d'acide, et le chlorure d'argent était recueilli et pesé; les poids sont rapportés au vide.

| Poids de<br>Ag | Poids<br>de ClAg | ClAg : Ag | Poids ato-<br>mique de Cl |
|----------------|------------------|-----------|---------------------------|
|----------------|------------------|-----------|---------------------------|

*Fractions lourdes.*

|         |         |         |        |
|---------|---------|---------|--------|
| 0,59164 | 0,78666 | 1,32963 | 35,560 |
| 0,48005 | 0,64450 | 1,34257 | 36,956 |

*Fractions légères.*

|         |         |         |        |
|---------|---------|---------|--------|
| 0,73010 | 0,96925 | 1,32739 | 35,310 |
| 0,61237 | 0,81188 | 1,32580 | 35,147 |
| 0,58001 | 0,76830 | 1,32463 | 35,021 |
| 0,57969 | 0,76765 | 1,32428 | 34,979 |

Si les poids isotopiques des deux principaux isotopes du chlore sont respectivement 36,968 et 34,971, à l'échelle chimique, il semble que la séparation ait été pratiquement complète.

**Fer.** — HÖNIGSCHMID et LIANG (*Z. anorg. Chem.*, 1939, 241, 361) ont comparé le bromure ferreux à l'argent et au bromure d'argent. Une solution de sel de Mohr était séparée des métaux lourds par l'hydrogène sulfuré. Après oxydation, l'hydroxyde ferrique était précipité trois fois à partir d'une solution acide; le troisième précipité était dissous dans l'acide sulfurique; la solution était réduite électrolytiquement, et le sulfate ferreux ainsi obtenu recueilli par cristallisation. On procédait ensuite à la précipitation du fer métallique à partir d'une solution dans l'oxalate d'ammonium, puis le dépôt métallique était dissous dans l'acide nitrique. Le carbone était alors séparé par filtration, et la solution de nitrate ferrique évaporée jusqu'à cristallisation. L'oxyde obtenu par décomposition thermique était réduit par l'hydrogène (échantillon I). L'examen spectroscopique dû à GERLACH ne révéla pas la présence d'impuretés. Le reste du nitrate ferrique fut recristallisé deux fois de plus en solution nitrique, puis converti en métal (échantillon II).

La synthèse du bromure était effectuée par chauffage du métal pur dans un mélange d'hydrogène et de brome secs. Le produit sublimé ainsi l'était une seconde fois, puis fondu dans l'azote pur; la dernière opération avait lieu dans le tube de quartz destiné à la pesée; ce tube pouvait être enfermé dans un flacon au sein d'une atmosphère d'air sec. Après avoir été pesé, le sel était dissous dans de l'acide sulfurique très dilué. La solution était limpide et exempte de sel ferrique. Après oxydation ménagée au moyen d'une quantité de bichromate légèrement inférieure à la théorie, la solution était comparée à l'argent suivant la méthode conventionnelle, avec l'aide d'un néphélomètre. Dans la plupart

des expériences le bromure d'argent était recueilli et pesé. Les poids dans le vide sont donnés ci-dessous.

*Poids atomique du fer.*

| Echan-<br>tillon | Poids de<br>$\text{Br}_2\text{Fe}$ | Poids de<br>Ag | $\text{Br}_2\text{Fe} :$<br>$2\text{Ag}$ | Poids<br>atomique<br>de Fe | Poids de<br>BrAg | $\text{Br}_2\text{Fe} :$<br>$2\text{BrAg}$ | Poids<br>atomique<br>de Fe |
|------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------------------|----------------------------|
| I                | 1,85170                            | 1,85236        | 0,999644                                 | 55,851                     |                  |                                            |                            |
| I                | 3,30576                            | 3,30600        | 0,999655                                 | 55,854                     |                  |                                            |                            |
| II               | 2,07499                            | 2,07574        | 0,999639                                 | 55,850                     |                  |                                            |                            |
| II               | 3,28783                            | 3,28900        | 0,999644                                 | 55,851                     | 5,72554          | 0,574239                                   | 55,848                     |
| I                | 2,92032                            | 2,92137        | 0,999641                                 | 55,850                     | 5,06551          | 0,574243                                   | 55,849                     |
| I                | 3,30851                            | 3,30966        | 0,999653                                 | 55,853                     | 5,76158          | 0,574237                                   | 55,847                     |
| I                | 2,32787                            | 2,32870        | 0,999644                                 | 55,851                     | 4,05371          | 0,574257                                   | 55,854                     |
| I                | 2,83665                            | 2,83765        | 0,999648                                 | 55,852                     | 4,93977          | 0,574247                                   | 55,851                     |
| II               | 2,80067                            | 2,80188        | 0,999640                                 | 55,850                     | 4,87744          | 0,574250                                   | 55,852                     |
| II               | 2,61260                            | 2,61354        | 0,999640                                 | 55,850                     | 4,54968          | 0,574238                                   | 55,847                     |
| II               | 2,85977                            | 2,86078        | 0,999647                                 | 55,852                     | 4,98006          | 0,574244                                   | 55,849                     |
|                  |                                    | Moyenne.....   | 0,999645                                 | 55,851                     |                  | 0,574244                                   | 55,850                     |

La moyenne de toutes les expériences, 55,850, est légèrement plus élevée que celle obtenue lors de l'analyse du bromure ferreux par BAXTER, THORVALDSON et COBB (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 319), soit 55,838, probablement parce que la substance employée par ces derniers contenait des traces de carbone, de silice, et peut-être de sel ferrique. BAXTER et HOOVER (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1912, **34**, 1657) ont trouvé par réduction de l'oxyde ferrique 55,847, tandis que HÖNIGSCHMID, BIRCKENBACH et ZEISS (*Ber.*, 1923, **56**, 1473) ont obtenu 55,853, par analyse du chlorure ferrique.

Des déterminations récentes, par le spectrographe de masse, du rapport d'abondance isotopique, ramenées à l'échelle chimique, en prenant comme coefficient de condensation  $-7 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER, *Phys. Rev.*, 1938, **53**, 869), et comme facteur de conversion 1,000275, donnent les valeurs suivantes :

| Isotope                   | 54   | 56    | 57   | 58   | Nombre<br>de masses<br>moyen | Poids<br>atomique |
|---------------------------|------|-------|------|------|------------------------------|-------------------|
| De Gier et Zeeman (1).... | 6,5  | 90,2  | 2,8  | 0,5  | 55,906                       | 55,853            |
| Nier (2).....             | 6,04 | 91,57 | 2,11 | 0,28 | 55,906                       | 55,851            |

Etant donné l'ensemble des résultats expérimentaux, la valeur 55,85 semble plus probable pour le fer que la valeur plus ancienne 55,84 : elle a donc été adoptée pour la table, quoique la valeur 55,847, obtenue par la méthode la plus directe, la réduction de l'oxyde, pourrait bien être considérée comme un maximum, étant donné la possibilité d'une réduction incomplète.

**Molybdène.** — MATTAUCH et LICHTBLAU (*Z. Phys. Chem.*, 1939, **B 42**, 288) ont déterminé à nouveau les abondances relatives des isotopes du molybdène. Dans le tableau suivant leurs pourcentages sont comparés avec ceux trouvés antérieurement par ASTON. Le poids atomique est calculé en prenant comme coefficient de

(1) DE GIER et ZEEHAN, *Proc. Roy. Soc. Amsterdam*, 1935, **33**, 959.

(2) A. O. NIER, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, 1143.

condensation —  $6,0 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER), et comme facteur de conversion 1,000275.

| Isotope                 | 92   | 94   | 95   | 96   | 97  | 98   | 100 | Nombre<br>de masse<br>moyen | Poids<br>atomique |
|-------------------------|------|------|------|------|-----|------|-----|-----------------------------|-------------------|
| Aston.....              | 14,2 | 10,0 | 15,5 | 17,8 | 9,6 | 23,0 | 9,8 | 96,94 (3)                   | 96,96             |
| Mattauch et Lichtblau.. | 15,5 | 8,7  | 16,3 | 16,8 | 8,7 | 25,4 | 8,6 | 95,98                       | 96,90             |

Ces deux valeurs sont notablement plus faibles que celle obtenue par HÖNIGSCHMID et WITTNER par analyse du pentachlorure de molybdène, 95,949, valeur qui a été adoptée pour la table il y a deux ans (voir le huitième rapport de ce comité).

**Europium.** — LICHTBLAU (*Naturwiss.*, 1939, 27, 260) a déterminé le rapport d'abondance des isotopes de l'Europium  $^{151}\text{Eu}/^{153}\text{Eu}$ , et l'a trouvé égal à  $0,963 \pm 0,012$ . Avec le coefficient de condensation —  $2 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER) et le facteur de conversion 1,000275, le poids atomique de l'euporium est  $151,95 \pm 0,01$ . Cette valeur est en bien meilleur accord avec celle qui a été récemment obtenue par BAXTER et TUENMLER en analysant le chlorure européen, 151,96, qu'avec la récente détermination de KAPFENEGER, 151,90 (voir le neuvième rapport de ce comité).

**Lutécium.** — HÖNIGSCHMID et WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1939, 240, 284) ont publié les détails de leurs analyses du trichlorure de lutécium, déjà relatées par eux (*Naturwiss.*, 1937, 25, 748; voir le huitième rapport de ce comité). Le produit de départ avait été purifié par von WELSEACH et était identique à celui qu'il avait utilisé pour sa détermination du poids atomique. A la suite de l'examen du spectre de rayons X, NODDACK estime que ce produit contient 1,18 0/0 d'ytterbium, mais pas plus de 0,04 0/0 de toute autre terre rare. La purification consistait en la double précipitation de l'hydroxyde avec dissolution dans l'acide chlorhydrique, double précipitation de l'oxalate suivie chaque fois de calcination, et double cristallisation du chlorure à partir de la solution chlorhydrique concentrée. Ce chlorure était déshydraté dans un courant de gaz chlorhydrique sec, à des températures montant graduellement jusqu'à 450°; après pesée, le sel était comparé à l'argent selon le procédé conventionnel. Dans quelques cas le chlorure d'argent était déterminé. Les poids dans le vide sont donnés ci-dessous.

*Poids atomique du Lutécium.*

| Poids de<br>$\text{Cl}_2\text{Lu}$ | Poids<br>de Ag | $\text{Cl}_2\text{Lu} :$<br>3 Ag | Poids<br>atomique<br>de Lu | Poids de<br>$\text{ClAg}$ | $\text{Cl}_2\text{Lu} :$<br>3 ClAg | Poids<br>atomique<br>de Lu |
|------------------------------------|----------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| 2,10076                            | 2,41662        | 0,86990                          | 174,968                    | 3,21098                   | 0,65424                            | 174,961                    |
| 2,94416                            | 3,38688        | 0,86928                          | 174,964                    | 4,50008                   | 0,65424                            | 174,902                    |
| 2,20514                            | 2,53662        | 0,86932                          | 174,977                    |                           |                                    |                            |
| 2,63280                            | 3,02874        | 0,86927                          | 174,960                    | 4,02420                   | 0,66424                            | 174,960                    |
| 2,70063                            | 3,10667        | 0,86928                          | 174,963                    |                           |                                    |                            |
| Moyenne.....                       |                | 0,86929                          | 174,966                    |                           | 0,65424                            | 174,961                    |

(3) Incorrectement calculé par Aston qui donne 96,03 (*Proc. Roy. Soc.*, 1931, A 130, 309).

Les auteurs préfèrent le résultat de la première méthode d'analyse, 174,986. Corrigée pour l'ytterbium, cette valeur devient 174.986.

MATTAUCH et LICHTELAU (*Z. Physik.*, 1939, 111, 514) ont trouvé au moyen du spectrographe de masse un nouvel isotope du lutécium, du nombre de masse 176, dans la proportion de 2,52 0/0. Avec le coefficient de condensation  $+1 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER) et le facteur de conversion 1,000275, le poids atomique du lutécium est 174,994, en accord serré avec celui trouvé par HÖNIGSCHMID et WITTNER.

La valeur 174,99 est adoptée pour la table à la place de la valeur plus ancienne 175,0, qui repose sur l'analyse du sulfate par von WELSEACH.

Plomb. — NIER (*Phys. Rev.*, 1939, 55, 153) a déterminé l'abondance relative des isotopes du plomb dans vingt et un échantillons de plomb d'origine radioactive, et a évalué les poids atomiques de ces échantillons en utilisant le coefficient de condensation  $+1,55 \times 10^{-4}$  et le facteur de conversion 1,000275. Alors que, dans la plupart des cas, l'accord entre les poids atomiques ainsi trouvés et ceux déterminés chimiquement est bon, des divergences notables apparaissent dans quelques cas. Si on utilise le coefficient donné par DEMPSTER pour le plomb,  $+2 \times 10^{-4}$ , l'accord est beaucoup moins satisfaisant. Ceci est vrai aussi pour les résultats obtenus par NIER avec le plomb commun (voir le neuvième rapport de ce comité).

---

# ONZIÈME RAPPORT

## DE LA COMMISSION DES POIDS ATOMIQUES DE L'UNION INTERNATIONALE DE CHIMIE

par G. P. BAXTER (Président), M. GUICHARD, O. HÖNIGSCHMID  
et R. WHYTLAW-GRAY.

Le rapport ci-dessous de la Commission concerne la période de douze mois allant du 30 septembre 1939 au 30 septembre 1940 (1). Un seul changement a été adopté pour la table des poids atomiques ; il s'agit de l'holmium, qui passe de 163,5 à 164,94.

**Carbone et soufre.** — MOLES, TORAL et ESCRIBANO (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, 35, 1439) ont déterminé à nouveau les densités limites de l'oxygène, de l'éthylène, de l'anhydride carbonique, du gaz sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, en se servant d'un volumètre perfectionné, dans lequel les ballons contenaient chacun plus de deux litres. Les gaz étaient purifiés chimiquement et séchés, et enfin fractionnés par distillation ou sublimation ( $\text{CO}_2$ ). Dans les tables suivantes sont données les valeurs corrigées du rapport Densité/Pression. Les corrections d'adsorption ont été effectuées suivant les déterminations de CRESPI.

### Ballons en verre de Thuringe.

#### Oxygène.

| P = 1<br>atm. | P = 0,75<br>atm. | P = 0,67<br>atm. | P = 0,50<br>atm. | P = 0,33<br>atm. | P = 0,25<br>atm. |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1,42805       | 1,42856          | 1,42856          | 1,42829          | 1,42810          | 1,42802          |
| 1,42808       | 1,42860          | 1,42855          | 1,42829          | 1,42802          | 1,42789          |
| 1,42805       | 1,42864          | 1,42840          | 1,42828          | 1,42800          | 1,42802          |
| 1,42804       | 1,42859          | 1,42854          | 1,42830          | 1,42806          | 1,42792          |
| 1,42802       |                  |                  | 1,42826          |                  | 1,42801          |
|               |                  |                  |                  |                  | 1,42792          |
| Moyenne...    | 1,42805          | 1,42860          | 1,42851          | 1,42828          | 1,42805          |
|               |                  |                  |                  |                  | 1,42796          |

(1) Les auteurs de mémoires concernant les poids atomiques sont priés d'envoyer aussitôt que possible des tirages à part à chacun des quatre membres du Comité : le Professeur G. P. BAXTER, Coolidge Laboratory, Harvard University, Cambridge, Mass., U. S. A.; le Professeur M. GUICHARD, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris (5<sup>e</sup>), France; le Professeur O. HÖNIGSCHMID, Sophienstrasse 9/2, Munich, Allemagne; le Professeur R. WHYTLAW-GRAY, University of Leeds, Leeds, Angleterre.

*Ethylène.*

|            |         |         |         |         |         |
|------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1,26037    | 1,25807 | 1,25732 | 1,25582 | 1,25431 | 1,25341 |
| 1,26035    | 1,25809 | 1,25730 | 1,25572 | 1,25420 | 1,25350 |
| 1,26011    | 1,25810 | 1,25730 | 1,25577 | 1,25425 | 1,25358 |
| 1,26033    | 1,25809 | 1,25732 | 1,25579 | 1,25433 | 1,25346 |
| 1,26033    | 1,25805 | 1,25730 | 1,25571 | 1,25429 | 1,25351 |
| 1,26036    | 1,25804 | 1,25733 | 1,25583 | 1,25430 | 1,25340 |
|            |         |         | 1,25578 |         | 1,25344 |
|            |         |         | 1,25586 |         | 1,25363 |
|            |         |         | 1,25574 |         |         |
| Moyenne... | 1,26036 | 1,25807 | 1,25731 | 1,25578 | 1,25428 |
|            |         |         |         |         | 1,25350 |

*Gaz sulfureux.*

| P = 1<br>atm. | P = 0,75<br>atm. | P = 0,67<br>atm. | P = 0,50<br>atm. | P = 0,33<br>atm. | P = 0,25<br>atm. |
|---------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 2,02658       |                  | 2,90377          | 2,89233          | 2,88090          | 2,87515          |
| 2,02654       |                  | 2,90362          | 2,89226          | 2,88085          | 2,87518          |
| 2,02652       |                  | 2,90357          | 2,89230          | 2,88089          | 2,87513          |
| 2,02654       |                  | 2,90379          | 2,89220          | 2,88070          | 2,87497          |
| 2,02653       |                  | 2,90367          | 2,89223          | 2,88083          | 2,87468          |
| 2,02659       |                  | 2,90374          | 2,89231          | 2,88083          | 2,87522          |
| 2,02653       |                  | 2,90367          | 2,89227          | 2,88084          |                  |
|               |                  |                  |                  | 2,88080          |                  |
| Moyenne...    | 2,02655          | 2,90369          | 2,89227          | 2,88081          | 2,87511          |

*Ballons en verre d'Iéna.**Oxygène.*

| P = 1 atm. | P = 0,5 atm. |
|------------|--------------|
| 1,429000   | 1,428932     |
| 1,428937   | 1,428929     |
| 1,428963   | 1,428928     |
| 1,428921   | 1,428930     |
| 1,428952   | 1,428928     |
| 1,428910   | 1,428928     |
| 1,428916   | 1,428931     |
| 1,428913   |              |
| 1,428954   |              |
| Moyenne... | 1,428944     |
|            | 1,428929     |

*Anhydride carbonique.*

|            |         |
|------------|---------|
| 1,976896   | 1,97016 |
| 1,976905   | 1,97011 |
| 1,976935   | 1,97015 |
| 1,976914   | 1,97013 |
| 1,976905   | 1,97011 |
| 1,976903   | 1,97016 |
| 1,976914   | 1,97014 |
| Moyenne... | 1,97693 |
|            | 1,97014 |

*Gaz sulfureux.*

|            |         |
|------------|---------|
| 2,02658    | 2,89239 |
| 2,02657    | 2,89233 |
| 2,02654    | 2,89227 |
| 2,02652    | 2,89234 |
| 2,02656    | 2,89237 |
| 2,02654    | 2,89236 |
| 2,02654    | 2,89230 |
| Moyenne... | 2,02655 |
|            | 2,89231 |

L'hydrogène sulfuré a été étudié par la méthode du ballon de REGNAULT.

### Hydrogène sulfuré.

| P = 1 atm. |           | P = 0,5 atm. |           |
|------------|-----------|--------------|-----------|
| Ballon I   | Ballon II | Ballon I     | Ballon II |
| 1,53854    |           |              | 1,52948   |
| 1,53836    | 1,53843   | 1,52935      | 1,52941   |
| 1,53833    | 1,53832   | 1,52949      | 1,52936   |
| 1,53834    | 1,53851   | 1,52942      | 1,52944   |
| 1,53837    | 1,53849   | 1,52942      |           |
| 1,53843    | 1,53841   |              |           |
| 1,53846    | 1,53834   |              |           |
| 1,53843    | 1,53840   |              |           |
| 1,53843    | 1,53848   |              |           |
| 1,53843    | 1,53850   |              |           |
| 1,53849    | 1,53848   |              |           |
| Moyenne... | 1,53842   | 1,52942      | 1,52941   |
|            | 1,53843   |              | 1,52941   |

On en a tiré les équations suivantes pour les valeurs du rapport Densité/Pression :

|               |                                |
|---------------|--------------------------------|
| Oxygène       | $D/P = 1,427619 + 0,0001326 P$ |
| Ethylène      | $D/P = 1,251223 + 0,009134 P$  |
| Gaz sulfureux | $D/P = 2,857957 + 0,068593 P$  |

Ces données et celles relatives au gaz carbonique et à l'hydrogène sulfuré donnent les poids moléculaires et atomiques suivants :

|                         | Poids moléculaire | Poids at. de C | Poids at. de S |
|-------------------------|-------------------|----------------|----------------|
| Ethylène.....           | 29,046            | 12,007         |                |
| Gaz sulfureux.....      | 64,062            |                | 32,062         |
| Anhydride carbonique... | 44,0074           | 12,0074        |                |
| Hydrogène sulfuré ..... | 34,079            |                | 32,063         |

**Phosphore.** — HÖNIGSCHMID et HIRSCHBOLD-WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1940, 243, 355) ont comparé l'oxybromure de phosphore à l'argent. L'oxybromure était préparé en faisant agir à reflux le pentabromure sur l'anhydride phosphorique. Après distillation, le produit était de nouveau traité à reflux par le brome et l'anhydride phosphorique afin d'éliminer le tribromure. Il était alors soumis à de nombreuses distillations fractionnées dans un appareil tout en verre où l'on avait fait le vide, et les fractions destinées à l'analyse étaient recueillies dans des ampoules de verre que l'on scellait. Après six distillations, avec élimination d'importantes fractions légères, la partie principale était divisée en fractions légères (H), moyennes (M et  $M_1$ ), et lourdes (E). Les fractions légères rejetées au début étaient mélangées et fractionnées, et la partie lourde (V) de ce fractionnement était analysée.

Les ampoules étaient pesées dans l'air et sous l'eau, brisées sous l'ammoniaque, et les débris de verre recueillis et pesés. Après



acidification de la solution, on la comparait par le procédé néphélométrique usuel avec des quantités pesées d'argent pur. Finalement, le bromure d'argent était recueilli et pesé. Les poids sont ramenés au vide.

*Poids atomique du Phosphore.*

| Fraction | POBr <sub>3</sub>              | Ag      | POBr <sub>3</sub> :<br>3 Ag | Poids at.<br>de P | AgBr     | POBr <sub>3</sub> :<br>3 AgBr | Poids at.<br>de P |
|----------|--------------------------------|---------|-----------------------------|-------------------|----------|-------------------------------|-------------------|
| V        | 5,54550                        | 6,25967 | 0,885900                    | 30,968            | 10,89645 | 0,508927                      | 30,976            |
|          | 5,16219                        | 5,82671 | 0,885028                    | 30,974            |          |                               |                   |
|          | 5,30583                        | 5,98897 | 0,885934                    | 30,976            |          |                               |                   |
|          | Moyenne...                     |         | 0,885924                    | 30,973            |          | 0,508927                      | 30,975            |
| H        | 4,70003                        | 5,30521 | 0,885927                    | 30,974            | 9,23529  | 0,508921                      | 30,972            |
| H        | 4,46732                        | 5,04250 | 0,885918                    | 30,971            | 8,77784  | 0,508932                      | 30,978            |
| H        | 4,58384                        | 5,17404 | 0,885931                    | 30,975            | 9,00649  | 0,508949                      | 30,988            |
|          | Moyenne...                     |         | 0,885925                    | 30,973            |          | 0,508934                      | 30,979            |
| H        | 4,64994                        | 5,24880 | 0,885905                    | 30,967            | 9,13691  | 0,508918                      | 30,970            |
| M        | 5,20581                        |         |                             |                   | 10,22916 | 0,508919                      | 30,971            |
| M        | 5,45761                        | 6,16028 | 0,885935                    | 30,976            | 10,72369 | 0,508930                      | 30,977            |
| M        | 5,07436                        | 5,72777 | 0,885905                    | 30,966            | 9,97123  | 0,508890                      | 30,965            |
| M        | 6,31287                        | 7,12578 | 0,885920                    | 30,971            | 12,40460 | 0,508914                      | 30,968            |
|          | Moyenne...                     |         | 0,885916                    | 30,970            |          | 0,508914                      | 30,968            |
| M        | 5,83139                        | 6,58233 | 0,885916                    | 30,970            | 11,45824 | 0,508925                      | 30,974            |
| M        | 6,43986                        | 7,26901 | 0,885934                    | 30,976            | 12,65365 | 0,508933                      | 30,979            |
| M        | 5,70576                        | 6,44029 | 0,885948                    | 30,980            | 11,21107 | 0,508940                      | 30,983            |
| M        | 5,70714                        | 6,44202 | 0,885924                    | 30,972            | 11,21406 | 0,508927                      | 30,975            |
| M        | 5,31468                        | 5,99898 | 0,885931                    | 30,975            | 10,44279 | 0,508933                      | 30,979            |
|          | Moyenne...                     |         | 0,885931                    | 30,975            |          | 0,508939                      | 30,978            |
| E        | 5,07335                        | 5,72633 | 0,885969                    | 30,987            | 9,96817  | 0,508955                      | 30,991            |
| E        | 5,05071                        | 5,70099 | 0,885936                    | 30,976            | 9,92415  | 0,508931                      | 30,978            |
| E        | 5,95421                        | 6,72069 | 0,885952                    | 30,982            | 11,69909 | 0,508946                      | 30,986            |
|          | Moyenne...                     |         | 0,885952                    | 30,982            |          | 0,508944                      | 30,985            |
|          | Moyenne générale...            |         | 0,885920                    | 30,974            |          | 0,508930                      | 30,976            |
|          | Moyenne sans la fraction E ... |         | 0,885924                    | 30,973            |          | 0,508925                      | 30,975            |

Etant donné que la composition de l'échantillon E paraît être légèrement aberrante, les auteurs préfèrent la moyenne 30,974, obtenue avec les quatre autres échantillons. Cette valeur est légèrement plus faible que celle récemment obtenue par HÖNIGSCHMID et MENN (30,978) en faisant l'analyse de l'oxychlorure, mais les auteurs ont le sentiment que cette dernière est plus digne de confiance.

**Potassium.** — BAXTER et HARRINGTON (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1836) ont comparé le chlorure de potassium à l'argent. La purification du sel de potassium consistait en cristallisations du chlorate, du perchlorate et du chlorure. La fusion dans une atmosphère d'hydrogène contenant du gaz chlorhydrique précédait la pesée du sel. La comparaison avec l'argent avait lieu selon la méthode néphélométrique conventionnelle. Les poids dans le vide sont donnés ci-dessous.

*Poids atomique du Potassium.*

| KCl     | Ag         | Rapport<br>KCl : Ag | Poids atomique<br>de K |
|---------|------------|---------------------|------------------------|
| 4,88482 | 7,06819    | 0,691099            | 39,099                 |
| 4,08265 | 5,90751    | 0,691094            | 39,098                 |
| 8,52040 | 12,32907   | 0,691082            | 39,097                 |
| 8,62997 | 12,48749   | 0,691089            | 39,098                 |
| 8,77749 | 12,70096   | 0,691089            | 39,098                 |
|         | Moyenne... | 0,691085            | 39,098                 |

**Iode.** — BAXTER et KELLEY (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1824) ont trouvé par déplacement de liquides les valeurs suivantes pour la masse spécifique de l'anhydride iodique :

|                    | Densité $d_{25}^{25}$ |
|--------------------|-----------------------|
| Xylène .....       | 4,907                 |
| Mesitylène.....    | 4,905                 |
| Pétrole.....       | 4,952                 |
| Chlorobenzène..... | 4,960                 |

Toutes ces valeurs sont plus faibles que celles qu'ont récemment obtenues MOLES et VILLAN mais plus élevées que les valeurs plus anciennes de BAXTER et TILLEY. Parmi les nombres précédents, on a préféré celui que donne le chlorobenzène. Par déplacement de l'air, on obtient 4,98.

Etant donné qu'en utilisant cette valeur, il n'est pas nécessaire de faire une correction pour l'adsorption de l'air (0,001 0/0) mais que la correction de vide est plus faible de 0,001, les poids d'anhydride iodique donnés par BAXTER et autres dans divers travaux récents n'ont pas besoin d'être corrigés, contrairement aux dires de MOLES (voir rapport de ce comité pour 1938).

BAXTER et TITUS (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1826) ont déterminé à nouveau le rapport de l'iodure d'argent au chlorure d'argent, en chauffant la première de ces substances dans le chlore à l'intérieur d'un tube à pesée spécial en quartz. L'argent était purifié (A) par cristallisation du nitrate, réduction et fusion sur de la chaux; (B) par précipitation du chlorure et du métal, transport électrolytique, et fusion. L'iode était purifié (I et II) par distillation à partir de l'iodure de potassium, et sublimation dans l'air sur du platine chauffé; (III) par cristallisation d'acide iodique, décomposition de ce dernier et sublimation. Pour préparer l'iodure d'argent, on ajoutait une solution de l'argent dans l'acide nitrique à une solution d'acide iodhydrique obtenue en dissolvant l'iode dans l'hydrazine distillée. Avant d'être pesé, le sel était chauffé jusqu'à fusion dans un tube à réaction en quartz, d'abord au sein d'un courant d'air chargé d'iode, puis dans de l'air pur. Après pesée, le sel était chauffé, d'abord doucement, puis plus fortement, jusqu'à fusion, dans un courant de chlore, puis dans l'air afin de déplacer le chlore. On trouva que le chauffage prolongé de l'iodure d'argent en présence d'air donnait lieu à une légère décomposition. Au cours de deux des expériences, l'iodure d'argent fut transformé en bromure, que l'on pesa avant de passer au chlorure.

Les poids dans le vide sont donnés dans le tableau suivant :

*Poids atomique de l'Iode.*

| Echan-<br>tillon<br>de Ag | Echan-<br>tillon<br>de I <sub>2</sub> | AgI      | AgCl     | Rapport<br>AgI :<br>AgCl | Poids<br>at. de<br>l'iode | AgBr     | Rapport<br>AgI :<br>AgBr | Poids<br>at. de<br>l'iode |
|---------------------------|---------------------------------------|----------|----------|--------------------------|---------------------------|----------|--------------------------|---------------------------|
| B                         | I                                     | 19,29812 | 11,78127 | 1,638033                 | 126,911                   |          |                          |                           |
| B                         | I                                     | 18,56636 | 11,33416 | 1,638069                 | 126,919                   |          |                          |                           |
| B                         | I                                     | 17,81333 | 10,75259 | 1,638055                 | 126,914                   |          |                          |                           |
| B                         | I                                     | 17,28888 | 10,55452 | 1,638055                 | 126,914                   |          |                          |                           |
| A                         | II                                    | 24,77025 | 15,12167 | 1,638063                 | 126,915                   | 19,81186 | 1,250274                 | 126,916                   |
| A                         | II                                    | 26,53177 | 16,19680 | 1,638087                 | 126,918                   | 21,22030 | 1,250301                 | 126,922                   |
| A                         | III                                   | 27,13226 | 16,56361 | 1,638064                 | 126,915                   |          |                          |                           |
| A                         | III                                   | 26,72367 | 16,31365 | 1,638017                 | 126,923                   |          |                          |                           |
| A                         | III                                   | 23,26211 | 14,20115 | 1,638044                 | 126,912                   |          |                          |                           |
| A                         | III                                   | 24,35177 | 14,86829 | 1,638034                 | 126,911                   |          |                          |                           |
| A                         | III                                   | 23,82804 | 14,54653 | 1,638057                 | 126,914                   |          |                          |                           |
| A                         | III                                   | 23,54677 | 14,37480 | 1,638059                 | 126,914                   |          |                          |                           |
| Moyenne...                |                                       |          |          | 1,638082                 | 126,915                   |          | 1,250288                 | 126,919                   |

*Poids atomique du brome.*

| AgBr     | AgCl     | Rapp. AgBr :<br>AgCl | Poids at.<br>du brome |
|----------|----------|----------------------|-----------------------|
| 19,81186 | 15,12167 | 1,310163             | 79,915                |
| 21,22030 | 16,19680 | 1,310154             | 79,914                |

BAXTER et LUNDSTEDT (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1829) ont déterminé le rapport de l'argent à l'iodure d'argent et celui de l'iodure au chlorure d'argent. L'argent était purifié : A) par trois électrolyses avec une anode soluble ; B) par une électrolyse additionnelle de A ; C) par une électrolyse additionnelle de B. Spectroscopiquement, ces trois échantillons paraissaient identiques ; on put montrer cependant que les électrolytes résiduels contenaient de faibles proportions d'impuretés, qui diminuaient après chaque opération. L'échantillon D fut purifié par cristallisation du nitrate d'argent, réduction par le formiate, et un transport électrolytique ; l'échantillon E par précipitation à l'état de chlorure, réduction par le formiate, et un transport électrolytique. Enfin, les cinq échantillons furent fondus dans l'hydrogène sur un support de chaux pure.

La synthèse quantitative du chlore, effectuée à peu près comme celle de l'iodure, a donné les résultats suivants (poids dans le vide) :

*Poids atomique du Chlore.*

| Ech. de Ag | Ag       | AgCl     | Ag : AgCl | Poids at. de Cl |
|------------|----------|----------|-----------|-----------------|
| A          | 9,00350  | 11,96264 | 0,752635  | 35,457          |
| B          | 10,40823 | 13,82054 | 0,752609  | 35,461          |
| D          | 8,99809  | 11,95549 | 0,752632  | 35,457          |

L'iode était purifié comme suit : Echantillon I, trois distillations à partir d'une solution aqueuse d'iodure de potassium préparée dans chaque cas avec une portion de la matière première partiellement purifiée, puis distillation dans un courant d'oxygène sur du platine chauffé au rouge ; échantillon II, décomposition de l'iodate de sodium provenant d'acide iodique recristallisé, puis entraîné par la vapeur.

Des quantités pesées d'argent, dissoutes dans l'acide nitrique, furent précipitées par un excès d'iodure, obtenu par réduction de l'iode au moyen d'hydrazine. Le précipité était lavé à l'acide nitrique dilué, puis recueilli dans un creuset en platine poreux préalablement taré. Après pesée, le produit était transféré dans un récipient spécial en quartz, destiné à être pesé, et on déterminait le changement de poids lors de la fusion au sein de la vapeur d'iode. Le filtrat et les eaux de lavage étaient évaporés, et l'on récupérait l'iodure d'argent dissous. Les poids sont ramenés au vide.

*Poids atomique de l'Iode.*

| Ech. de Ag | Ech. de I <sub>2</sub> | Ag       | AgI      | Rapport I : A | Poids at. de I |
|------------|------------------------|----------|----------|---------------|----------------|
| A          | I                      | 9,11927  | 19,84738 | 1,176422      | 126,9124       |
| A          | I                      | 10,48742 | 22,82508 | 1,176425      | 126,9127       |
| A          | II                     | 10,14331 | 22,07589 | 1,176499      | 126,9099       |
| A          | II                     | 9,00775  | 19,60483 | 1,176140      | 126,9143       |
| D          | II                     | 9,53985  | 20,76333 | 1,176461      | 126,9166       |
| D          | I                      | 9,78621  | 21,29919 | 1,176449      | 126,9153       |
| B          | II                     | 9,04011  | 19,67510 | 1,176423      | 126,9125       |
| B          | I                      | 9,99601  | 21,76008 | 1,176441      | 126,9144       |
| A          | II                     | 9,14163  | 19,89601 | 1,176418      | 126,9120       |
| B          | II                     | 10,00740 | 21,78024 | 1,176413      | 126,9114       |
| D          | I                      | 10,47710 | 22,80288 | 1,176450      | 126,9154       |
| B          | I                      | 9,52800  | 20,73713 | 1,176141      | 126,9144       |
| C          | I                      | 9,89577  | 21,53744 | 1,176129      | 126,9132       |
| C          | I                      | 10,47841 | 22,80542 | 1,176120      | 126,9122       |
| C          | I                      | 10,44012 | 22,72226 | 1,176437      | 126,9140       |
| E          | I                      | 8,47813  | 18,45227 | 1,176455      | 126,9160       |
| Moyenne... |                        |          |          | 1,176433      | 126,9135       |

L'iodure d'argent obtenu dans un certain nombre de ces essais fut transformé en chlorure, de la même façon que dans les expériences précédemment citées de BAXTER et FITUS.

*Poids atomique de l'Iode.*

| AgI        | AgI : AgCl | Rapport<br>AgI : AgCl | Poids atomique<br>de I |
|------------|------------|-----------------------|------------------------|
| 21,24430   | 12,96904   | 1,638078              | 126,917                |
| 21,70430   | 13,24993   | 1,638069              | 126,916                |
| 19,80231   | 12,08877   | 1,638075              | 126,917                |
| 21,61515   | 13,19557   | 1,638061              | 126,915                |
| 22,69504   | 13,85480   | 1,638063              | 126,915                |
| 20,61686   | 12,58590   | 1,638080              | 126,917                |
| 21,24690   | 12,90508   | 1,638073              | 126,916                |
| 22,65326   | 13,82927   | 1,638066              | 126,915                |
| 22,47202   | 13,71853   | 1,638078              | 126,917                |
| 18,19991   | 11,11055   | 1,638075              | 126,917                |
| Moyenne... |            | 1,638041              | 126,916                |

Si on combine le poids atomique moyen donné par l'ensemble de toutes les synthèses de l'iodure d'argent, 126,913 (5), avec celui que donne l'ensemble ci-dessus des transformations d'iodure d'argent en chlorure, 126,915 (6), on obtient la valeur moyenne 126,914. Si on prend comme facteur de conversion 1,000275, ce poids atomique donne un coefficient de condensation égal à  $-3,9 \times 10^{-4}$ , alors que les données du spectrographe de masse semblent indiquer une valeur légèrement supérieure à  $-4 \times 10^{-4}$ .

La combinaison de rapports expérimentaux récents impliquant

l'anhydride iodique fournit des valeurs tendant à corroborer la moyenne ci-dessus.

| En prenant   |                                                                                                                             | Poids at. de I |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| O = 16,0000  | 2 Ag/I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 0,846236 et Ag/I = 0,849904.....                                                       | 126,920        |
| O = 16,0000  | 6 AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 3,25818 et AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> = 0,714191.....           | 126,905        |
| Ag = 107,880 | 6 AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> = 3,25818 et AsCl <sub>3</sub> /3 Ag = 0,560128 ...                      | 126,915        |
| Ag = 107,880 | AsCl <sub>3</sub> /I <sub>2</sub> = 0,714191 et AsCl <sub>3</sub> /3 Ag = 0,560128.....                                     | 126,913        |
| Ag = 107,880 | I <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 3,14950 et 2 Ag/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> = 2,03556. | 126,916        |
| Moyenne...   |                                                                                                                             | 126,914        |

**Césium.** — BAXTER et HARRINGTON (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1834) ont comparé le chlorure de césium à l'argent. Du nitrate de césium presque pur provenant de recherches antérieures (BAXTER et THOMAS) fut fractionné par cristallisation à travers vingt séries, en rejetant de temps en temps la fraction la plus soluble, jusqu'à ce que le rubidium et le potassium ne puisse plus être décelés spectroscopiquement dans cette dernière. Les trois fractions les moins solubles de la vingtième série furent réunies et précipitées à l'état de perchlorate, et ce sel soumis à trois cristallisations dans des récipients de platine. Le produit fut ensuite transformé en chlorure par décomposition thermique dans du platine, et ce chlorure cristallisé quatre fois dans le platine en présence d'une petite quantité d'hydrazine, destinée à empêcher l'attaque du métal. Le sel purifié fut préparé, en vue de la pesée, par séchage et fusion dans une nacelle de platine, au sein d'une atmosphère d'hydrogène et de gaz chlorhydrique secs. Après pesée, le sel était dissous et comparé avec des quantités pesées d'argent, selon le procédé habituel, avec l'aide d'un néphélomètre. Des essais montrèrent que le sel fondu était neutre et exempt d'hydrazine et d'ammoniaque.

Les poids sont rapportés au vide.

#### *Poids atomique du Césium.*

| CsCl       | Ag       | Rapport<br>CsCl: Ag | Poids at.<br>du césium |
|------------|----------|---------------------|------------------------|
| 15,73190   | 10,08001 | 1,560703            | 132,912                |
| 17,98374   | 11,52285 | 1,560.02            | 132,912                |
| 11,62978   | 7,45177  | 1,560674            | 132,909                |
| 18,23097   | 11,68119 | 1,560712            | 132,913                |
| 16,45522   | 10,51340 | 1,560713            | 132,913                |
| 14,74725   | 9,44899  | 1,560739            | 132,916                |
| 17,06711   | 10,93515 | 1,560714            | 132,913                |
| 15,19052   | 9,73300  | 1,560723            | 132,914                |
| 17,58470   | 11,26723 | 1,560694            | 132,911                |
| 18,32957   | 11,74473 | 1,560663            | 132,907                |
| 16,59433   | 10,63256 | 1,560709            | 132,912                |
| 17,53781   | 11,23671 | 1,560760            | 132,918                |
| Moyenne... |          | 1,560709            | 132,912 (5)            |

Avec le facteur de conversion 1,000275, on calcule, pour le césium, un coefficient de condensation de  $-3,79 \times 10^{-4}$ , qui peut être favorablement comparé avec les valeurs physiques  $-3,8 \times 10^{-4}$  (DEMPSTER)  $-4,0 \times 10^{-4}$  (HAHN, FLÜGGE et MATTAUCH) et  $-3,8 \times 10^{-4}$  (ASTON).

**Holmium.** — HÖNIGSCHMID et HIRSCHOLD-WITTNER (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 63) ont analysé le chlorure de holmium par comparaison avec l'argent. L'holmium avait été purifié par FEIT (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **243**, 276) par fractionnement à l'état de bromate et de nitrate basique. L'analyse aux rayons X faite par J. NODDACK montra la présence des pourcentages atomiques suivants de terres rares autres que le holmium : yttrium, 0,013; erbium, 0,04; dysprosium, 0,03; autres terres rares, pas plus que 0,02. Après des précipitations répétées de l'hydroxyde et de l'oxalate, le chlorure fut préparé par dissolution de l'oxyde dans l'acide chlorhydrique, puis précipité deux fois par saturation de sa solution aqueuse au moyen de gaz chlorhydrique. Le séchage était effectué en chauffant graduellement le sel, jusqu'à fusion, dans un courant de gaz chlorhydrique. La comparaison avec l'argent avait lieu ensuite selon la manière habituelle, en se servant du néphélomètre, et le chlorure d'argent était recueilli. Les poids sont rapportés au vide.

*Poids atomique du Holmium.*

| HoCl <sub>3</sub> | Ag         | HoCl <sub>3</sub> :<br>3 Ag | Poid at.<br>de Ho | AgCl    | HoCl <sub>3</sub> :<br>3 AgCl | Poids<br>de Ho |
|-------------------|------------|-----------------------------|-------------------|---------|-------------------------------|----------------|
| 2,20620           |            |                             |                   | 3,49683 | 0,63092                       | 164,929        |
| 2,16354           | 2,55091    | 0,83829                     | 164,932           | 3,42918 | 0,63092                       | 164,932        |
| 2,22079           | 2,65022    | 0,83833                     | 164,946           | 3,52933 | 0,63094                       | 164,940        |
| 1,44066           | 1,72930    | 0,83829                     | 164,934           | 2,29770 | 0,63092                       | 164,931        |
| 3,18194           | 3,79581    | 0,83828                     | 164,929           | 5,04342 | 0,63091                       | 164,927        |
| 4,74923           | 5,66553    | 0,83827                     | 164,926           | 7,52767 | 0,63090                       | 164,924        |
|                   | Moyenne... | 0,83829                     | 164,933           |         | 0,63092                       | 164,930        |

La correction pour le contenu en yttrium relève la moyenne expérimentale à 164,94. Comme le holmium semble être un élément simple, le poids atomique peut être calculé à partir du nombre de masse, en utilisant le facteur de conversion et le coefficient de condensation —  $0,8 \times 10^{-4}$ . La valeur physique 164,94 coïncide exactement avec la moyenne ci-dessus, et a été adoptée pour la table.

HARTLEY, HENRY et WHYTLOW-GRAY (*Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1452) ont mesuré expérimentalement l'adsorption de certains gaz sur la silice fondue et ont trouvé que cette adsorption n'est qu'une petite partie de celle qui se manifeste sur les surfaces de verre. Dans la table suivante sont données les valeurs en  $\text{ml} \times 10^{-6}$  par  $\text{cm}^2$  à 760 mm et 21°.

|                                     | $\text{ml} \times 10^{-6} / \text{cm}^2$ | Pour cent de couche<br>monomoléculaire |
|-------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------|
| SO <sub>2</sub> .....               | 11,0                                     | 50                                     |
| N <sub>2</sub> O.....               | 1,61                                     |                                        |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ..... | 1,51                                     |                                        |
| CO <sub>2</sub> .....               | 1,44                                     | 6                                      |
| N <sub>2</sub> .....                | 0,74                                     |                                        |
| CO.....                             | 0,44                                     |                                        |
| A.....                              | 0,42                                     |                                        |
| O <sub>2</sub> .....                | 0,20                                     | 0,7                                    |

Même avec l'anhydride sulfureux, l'effet sur les mesures effectuées avec une microbalance à déplacement n'est, avec un ballon non compensé de 1,7 ml que de  $1 \times 10^{-6}$ , et bien entendu cet effet disparaît si les deux bras de la balance mettent en jeu des surfaces égales.

Ou a trouvé que le voile dû à la condensation de la vapeur de silice lors de la construction des appareils augmente la quantité de gaz adsorbé à un grand nombre de fois sa valeur sur les surfaces propres,

Il y a lieu d'attirer l'attention sur les divergences marquées qui existent entre plusieurs valeurs chimiques de la table des poids atomiques et les valeurs correspondantes basées sur les données de la spectrographie des masses. Dans la plupart de ces cas l'élément est simple pour autant que nous le sachions, de sorte que le poids atomique ne peut pas être loin du nombre de masse. Bien qu'il semble peu probable que de nouvelles données physiques viennent modifier d'une façon appréciable les valeurs provenant de la spectrographie des masses, le comité hésite à changer pour l'instant les valeurs de la table. Les coefficients de condensation utilisés ci-dessous sont tirés de la table de HAHN, FLÜGGE et MATTAUCH (*Ber.*, 1940, **73 A**, 1), tandis que la valeur 1,000275 est prise pour le facteur de conversion.

**Scandium.** — Élément simple, coefficient de condensation, —  $6,9 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 44,96.

**Terbium.** — Élément simple, coefficient de condensation —  $1,4 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 158,93.

**Thulium.** — Élément simple, coefficient de condensation —  $0,4 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 168,95.

**Iridium.** — Rapport d'abondance isotopique  $^{191}\text{Ir}/^{163}\text{Ir} = 38,5/61,5$ , coefficient de condensation  $+2,1 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 192,22. Dans ce cas le poids atomique chimique 193,1 semble impossible.

**Or.** — Élément simple, coefficient de condensation  $+2,0 \times 10^{-4}$ , poids atomique physique 196,99.

HONIGSCHMID (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 177) passe en revue les déterminations de poids atomiques exécutées durant les trente dernières années dans son laboratoire de Munich.

# POIDS ATOMIQUES 1941

|                | Symboles | Nombres atomiques | Poids atomiques |                | Symboles | Nombres atomiques | Poids atomiques |
|----------------|----------|-------------------|-----------------|----------------|----------|-------------------|-----------------|
| Aluminium..... | Al       | 13                | 26,97           | Molybdène....  | Mo       | 42                | 95,95           |
| Antimoine..... | Sb       | 51                | 121,76          | Néodyme.....   | Nd       | 60                | 144,27          |
| Argent.....    | Ag       | 47                | 107,880         | Néon.....      | Ne       | 10                | 20,183          |
| Argon.....     | A        | 18                | 39,944          | Nickel.....    | Ni       | 28                | 58,69           |
| Arsenic.....   | As       | 88                | 74,91           | Niobium.....   | Nb       | 41                | 92,91           |
| Azote.....     | N        | 7                 | 14,008          | Or.....        | Au       | 79                | 197,2           |
| Baryum.....    | Ba       | 56                | 137,36          | Osmium.....    | Os       | 76                | 190,2           |
| Bismuth.....   | Bi       | 83                | 209,00          | Oxygène.....   | O        | 8                 | 16,0000         |
| Bore.....      | B        | 5                 | 10,82           | Palladium....  | Pd       | 46                | 106,7           |
| Brome.....     | Br       | 35                | 79,916          | Phosphore....  | P        | 15                | 30,98           |
| Cadmium.....   | Cd       | 48                | 112,41          | Platine.....   | Pt       | 78                | 195,23          |
| Calcium.....   | Ca       | 20                | 40,08           | Plomb.....     | Pb       | 82                | 207,21          |
| Carbone.....   | C        | 6                 | 12,010          | Potassium....  | K        | 19                | 39,096          |
| Celtium.....   | Ct       | 72                | 178,6           | Praséodyme..   | Pr       | 59                | 140,92          |
| Cérium.....    | Ce       | 58                | 140,13          | Protactinium.. | Pa       | 91                | 231             |
| Césium.....    | Cs       | 55                | 132,91          | Radium.....    | Ra       | 88                | 226,05          |
| Chlore.....    | Cl       | 17                | 35,457          | Radon.....     | Rn       | 86                | 222             |
| Chrome.....    | Cr       | 24                | 52,01           | Rhénium.....   | Re       | 75                | 186,31          |
| Cobalt.....    | Co       | 27                | 58,94           | Rhodium.....   | Rh       | 45                | 102,91          |
| Cuivre.....    | Cu       | 29                | 63,57           | Rubidium....   | Rb       | 87                | 85,48           |
| Dysprosium...  | Dy       | 66                | 162,46          | Ruthénium...   | Ru       | 44                | 101,7           |
| Erbium.....    | Er       | 68                | 167,2           | Samarium....   | Sm       | 62                | 150,43          |
| Etain.....     | Sn       | 50                | 118,70          | Scandium....   | Se       | 21                | 45,10           |
| Europium.....  | Eu       | 63                | 152,0           | Sélénium.....  | Se       | 84                | 78,96           |
| Fer.....       | Fe       | 26                | 55,85           | Silicium.....  | Si       | 14                | 28,06           |
| Fluor.....     | F        | 9                 | 19,000          | Sodium.....    | Na       | 11                | 22,997          |
| Gadolinium.... | Gd       | 64                | 156,9           | Soufre.....    | S        | 16                | 32,06           |
| Gallium.....   | Ga       | 31                | 69,72           | Strontium....  | Sr       | 88                | 87,63           |
| Germanium....  | Ge       | 32                | 72,60           | Tantale.....   | Ta       | 73                | 180,88          |
| Glucinium....  | Gl       | 4                 | 9,02            | Tellure.....   | Te       | 52                | 127,61          |
| Hélium.....    | He       | 2                 | 4,003           | Terbium.....   | Tb       | 65                | 159,2           |
| Holmium.....   | Ho       | 67                | 164,94          | Thallium.....  | Tl       | 81                | 204,39          |
| Hydrogène....  | H        | 1                 | 1,0080          | Thorium.....   | Th       | 90                | 232,12          |
| Indium.....    | In       | 49                | 114,76          | Thulium.....   | Tm       | 69                | 169,4           |
| Iode.....      | I        | 53                | 126,92          | Titane.....    | Ti       | 22                | 47,90           |
| Iridium.....   | Ir       | 77                | 193,1           | Tungstène....  | W        | 74                | 183,92          |
| Krypton.....   | Kr       | 36                | 83,7            | Uranium.....   | U        | 92                | 238,07          |
| Lanthane.....  | La       | 57                | 138,92          | Vanadium....   | V        | 23                | 50,95           |
| Lithium.....   | Li       | 3                 | 6,940           | Xénon.....     | Xe       | 54                | 131,3           |
| Lutécium.....  | Lu       | 71                | 174,99          | Ytterbium....  | Yb       | 70                | 173,04          |
| Magnésium....  | Mg       | 12                | 24,32           | Yttrium.....   | Y        | 39                | 88,92           |
| Manganèse....  | Mn       | 25                | 54,93           | Zinc.....      | Zn       | 30                | 65,38           |
| Mercure.....   | Hg       | 80                | 200,61          | Zirconium....  | Zr       | 40                | 91,22           |



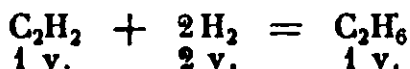
## MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 72. — L'hydrogénation de l'acétylène ;  
par G. DUPONT et R. LOMBARD.

(31.5.1941.)

L'hydrogénation catalytique de l'acétylène en éthane présente des difficultés dont la principale résulte du très gros dégagement de chaleur produit par la réaction. Très rapidement la température du catalyseur devient telle qu'elle entraîne la décomposition complète de l'acétylène en carbone et hydrogène. Les auteurs ont éliminé cette difficulté en diluant le mélange d'acétylène et d'hydrogène à l'aide de gaz ayant déjà réagi. Dans ces conditions, il est possible de fixer la température de catalyse à la valeur désirée, et d'obtenir, sans perte d'acétylène, un mélange d'éthane et de carbures supérieurs, d'autant plus riche en éthane que la température est plus basse.

Nous avons étudié la possibilité de réaliser la combinaison de l'hydrogène et de l'acétylène en vue de préparer l'éthane, suivant la réaction :



Cette réaction a fait l'objet de nombreux travaux ; signalons en particulier les études de Sabatier et Senderens (1) qui sont arrivés aux conclusions suivantes :

1° Si on fait passer sur du nickel réduit, à la température ordinaire, de l'acétylène seul, ce dernier réagit violemment : le nickel est porté à l'incandescence et l'acétylène est décomposé en carbone, et hydrogène ou polymérisé en produits condensables riches en benzène.

2° Si on fait passer sur du nickel réduit, à la température ordinaire, un mélange d'hydrogène et d'acétylène, avec excès d'hydrogène (3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène dans l'expérience décrite) l'acétylène se combine à l'hydrogène ; la contraction est égale à deux fois le volume de l'acétylène mis en jeu. Il se forme des carbures saturés gazeux constitués en grande partie par de l'éthane, et des vapeurs condensables ; on ne trouve à la sortie pratiquement ni acétylène ni éthylène. La température atteint 100 et même 150°. Plus la température s'élève, plus la fraction condensable prend d'importance.

3° En utilisant un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 vol. d'acétylène, la contraction est égale à 2,2 fois le volume de l'acéty-

(1) SABATIER et SENDERENS, *C. R.*, 1899, 128, 1173,

lène utilisé ; la proportion de matières condensables est pins grande que dans le premier cas.

4° Si l'on augmente la proportion d'acétylène, le métal s'échauffe de plus en plus ; il se produit des vapeurs épaisses contenant des carbures aromatiques ; la proportion d'acétylène ne réagissant pas devient importante ; la proportion d'éthylène formé augmente, et finalement on arrive au foisonnement et à l'incandescence observés avec l'acétylène seul.

Paal et Schwartz (2) en 1915 montrèrent que l'acétylène se combine à l'hydrogène à froid, en quelques heures en présence de platine colloïdal ou de palladium colloïdal. Cette hydrogénation ne peut conduire sélectivement à l'éthylène, car, en mettant en présence des volumes égaux d'acétylène et d'hydrogène, ils obtiennent un gaz contenant 37 0/0 d'éthane, de l'éthylène, de l'acétylène et un peu d'hydrogène.

Un exemple de semi-réduction sélective de l'acétylène nous est donné par Traube et Passarge (3) qui montrèrent en 1916 que les sels chromeux en solution chlorhydrique réduisent l'acétylène en éthylène, et ne dépassent pas ce stade : ils s'inspiraient du reste, de travaux de Berthelot sur l'absorption de l'acétylène par le chlorure chromeux en solution ammoniacale.

Cette opération est une réduction par voie chimique et non une hydrogénation catalytique, et jusqu'à présent, nous n'avons aucun exemple de semi-hydrogénation catalytique.

Récemment, l'un de nous (4) a montré qu'en laissant séjourner le mélange  $C_2H_2 + 2H_2$  à la température ordinaire en présence de nickel Raney, la transformation en éthane était pratiquement complète. Par contre, en augmentant la proportion d'acétylène, on n'obtient qu'un éthylène souillé d'acétylène, d'éthane et de carbures supérieurs.

Les dispositifs décrits dans les travaux qui viennent d'être mentionnés ne permettent d'opérer que sur des débits gazeux très faibles ou un volume de gaz très limité : nous nous sommes proposés de chercher les conditions à remplir pour pouvoir traiter éventuellement de grands volumes gazeux.

La préparation de l'éthane à une échelle industrielle a déjà fait l'objet d'un brevet allemand de Caro et Franck (5) en 1919 : on fait passer un mélange  $C_2H_2 + 2H_2$  à 100° sur un mélange de nickel et de palladium finement divisés (dans la proportion de 10 g de nickel pour 1 g de palaldium) déposés sur un corps poreux comme le charbon, l'argile, la porcelaine, l'amiante. On obtient un gaz constitué par 90 0/0 d'éthane.

L'opération marche mieux que la réduction de l'acétylène en éthylène par le même procédé. Une surchauffe et la formation de produits liquides semblent évités par l'emploi de catalyseurs mixtes.

Quant à nous, nous avons cherché à effectuer l'hydrogénation

(2) PAAL et SCHWARTZ, *Ber.*, 1915, 48, 1195.

(3) TRAUBE et PASSARGE, *Ber.*, 1916, 49, 1696.

(4) DUPONT, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, v. 3, 1032.

(5) CARO et FRANCK, D. R. P. 339-493, voir Z., 1921, 4, 1221.

de l'acétylène à l'aide de nickel seul; nous avons systématiquement employé un mélange de 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'acétylène. Les catalyseurs utilisés ont été les suivants: nickel Sabatier supporté par de l'amiante, nickel Sabatier granulé avec des agents d'agglomération divers; nickel Raney obtenu en attaquant superficiellement des grains assez gros d'alliage Raney (6).

Après divers essais le choix s'est fixé sur un tube de 40 cm de longueur et 3 cm de diamètre, rempli de catalyseur et parcouru par le mélange gazeux. Ce tube pouvait être, soit chauffé par un four électrique, soit refroidi par un courant d'air. Il suffit de chauffer le catalyseur aux environs de 80° pour déclencher la réaction dans le cas où l'on emploie le nickel Sabatier; dans le cas de nickel Raney le chauffage n'est pas nécessaire. Une fois la réaction commencée, la chaleur qu'elle dégage suffit à élever la température dans le tube jusqu'à des valeurs pouvant dépasser 500° et il importe de refroidir énergiquement le catalyseur.

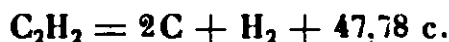
L'échauffement important du catalyseur au cours de la réaction avait déjà été signalé dans les articles précités; cet échauffement devient vite gênant lorsqu'on se propose de traiter de grands volumes gazeux, car il augmente très rapidement avec le débit; le catalyseur, nickel Sabatier ou nickel Raney, est alors rapidement porté au rouge, entraînant la décomposition d'une notable proportion de l'acétylène mis en jeu.

La réaction  $C_2H_2 + 2H_2 = C_2H_6 + 76,34$  calories, est très exothermique. Si nous supposons le régime permanent établi, le catalyseur porté à la température de régime et les échanges de chaleur avec l'extérieur nuls, les gaz, entrant à 0° dans le tube à catalyse atteindraient une température que nous pouvons calculer.

La formule de Mailard et Le Chatelier qui donne la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer une molécule d'un gaz de  $T_0$  à  $T$  à pression constante devient, dans le cas de l'éthane :

$$Q_{T,T} = \frac{6,5}{10^3} (T - T_0) + \frac{10,2}{10^6} (T^2 - T_0^2)$$

Pour l'intervalle de température 0° — 2210°, cette formule donne  $Q = 76,3$  c, quantité de chaleur égale à la chaleur de réaction. La température atteinte par le gaz serait donc théoriquement de 2210°. Evidemment, la décomposition de l'acétylène interviendra avant, mais, dans nos expériences, la température s'élevait rapidement à 500°, et, dans ces conditions, l'acétylène était décomposé quantitativement en hydrogène et carbone. D'ailleurs la décomposition de l'acétylène en hydrogène et carbone est elle-même exothermique :



En supposant que l'acétylène mélangé à 2 volumes d'hydrogène soit intégralement décomposé, la chaleur libérée par un molécule

(6) Ce dernier a été préparé et étudié par M. TABUTEAU.

d'acétylène échaufferait 3 molécules d'hydrogène et deux atomes de carbone et le catalyseur atteindrait une température voisine de 850°. On conçoit que, dans ces conditions, la décomposition une fois amorcée se poursuive.

Il convient, pour éviter absolument cette décomposition, de ne pas dépasser 200° à 250°, d'ailleurs à 250°, on obtient une assez forte proportion de polymères liquides de l'acétylène, ce que nous désirons éviter ; en restant au-dessous de 200°, on n'obtient pratiquement que des produits gazeux, éthane et butane, comme on le montrera plus loin.

Il faut d'ailleurs remarquer que, si le nickel est un excellent catalyseur d'hydrogénation, c'est aussi un excellent catalyseur de décomposition des hydrocarbures, et, en particulier, de l'acétylène. Moissan et Moureu (7) montrèrent, dès 1896 que l'acétylène, mis en contact avec les métaux réduits, notamment le nickel, s'échauffe et se décompose.

Sabatier lui-même a constaté que, vers 300°, le nickel décompose l'acétylène en carbone, éthane, méthane, etc... ; vers 325°, l'éthane se décompose au contact du nickel en carbone et méthane.

L'étude qui précède montre que le dégagement de chaleur produit dans la réaction d'hydrogénation de l'acétylène est très grand et tout à fait comparable à une chaleur de combustion, et on peut difficilement espérer dissiper cette chaleur à l'extérieur. En effet, si on veut refroidir le tube à catalyse extérieurement, il faut refroidir les parois si énergiquement qu'une partie importante du gaz se trouve trop refroidie et échappe à la réaction.

Une solution consiste à diluer le mélange  $C_2H_2 + 2H_2$  dans un gaz inerte ; on peut songer à l'hydrogène, mais son élimination ultérieure risque d'être assez pénible : en fait, il vaut mieux utiliser le gaz ayant déjà réagi.

Une molécule d'acétylène et deux molécules d'hydrogène ( $C_2H_2 + 2H_2$ ) doivent être diluées dans  $n$  molécules de  $C_2H_6$  de façon que les produits de la réaction restent aux environs de 200°, c'est-à-dire que l'on doit vérifier la relation :

$$(n + 1) 2,8 = 76,34 \text{ c.}$$

2,8 étant le nombre de calories nécessaires pour élever une molécule d'éthane de 0° à 200°.

L'équation précédente donne  $n = 26$ .

Si nous tenons compte de la contraction qui accompagne la réaction nous voyons que 1 volume de gaz entrant dans l'appareil devrait être dilué dans  $\frac{26}{3} = 8$  volumes de gaz ayant déjà réagi.

Pratiquement, du reste, il y a d'autres causes de refroidissement et il suffit de diluer le mélange initial à l'aide d'un volume 4 fois plus grand de gaz ayant déjà réagi.

Nous avons réalisé cette dilution de la façon suivante : une pompe reprend une partie du gaz à la sortie du tube à catalyse et le renvoie à l'entrée où il dilue le mélange initial.

(7) MOISSAN et MOUREU, *C. R.*, 1000, 122, 1240.

Des barboteurs ou des compteurs permettent de vérifier que le débit dans la canalisation de retour est 4 fois plus grand que dans la canalisation d'arrivée.

Nous avons ainsi opéré avec un tube à catalyse contenant 30 g de nickel réduit supporté par de l'amiante, et préparé en imprégnant l'amiante d'un lait d'hydroxyde de nickel et en effectuant la réduction par l'hydrogène à 300°. Le débit est réglé de façon à ne pas dépasser 230°. Dans le cas où on ne fait pas fonctionner la pompe une zone chaude occupant une longueur de 7 cm se localise vers l'entrée du tube. Dans le cas où la pompe fonctionne, cette zone chaude disparaît et la température s'uniformise d'un bout à l'autre du tube.

Voici les résultats obtenus :

|                                     | sans faire<br>repasser les gaz | en faisant<br>repasser les gaz |
|-------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Durée .....                         | 1 heure                        | une demie-heure                |
| Vol. du mélange initial .....       | 23 litres                      | 21 litres                      |
| Vol. du mélange final .....         | 7,8 litres                     | 7,3 litres                     |
| Contraction .....                   | 64 0/0                         | 65 0/0                         |
| Densité du mélange initial ..       | 0,34                           | 0,34                           |
| Densité du mélange obtenu ..        | 0,74                           | 0,80                           |
| Bilan { $V_1 D_1$ .....             | 7,8                            | 7,2                            |
| { $V_2 D_2$ .....                   | 5,8                            | 6,5                            |
| Pertes en 0/0 .....                 | 23 0/0                         | 9 0/0                          |
| Analyse du gas obtenu :             |                                |                                |
| Non saturés .....                   | 1,5                            | 1                              |
| Carbures lourds .....               | 17                             | 29,5                           |
| H <sub>2</sub> .....                | 39                             | 26,5                           |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ..... | 34                             | 35                             |
| N <sub>2</sub> .....                | 7                              | 7                              |
| O <sub>2</sub> .....                | 1,5                            | 1                              |

Ces chiffres sont particulièrement concluants ; la mise en circuit des gaz ayant déjà réagi permet d'aller beaucoup plus vite, donne un gaz contenant moins d'hydrogène, et la destruction de l'acétylène est nettement moins importante. Le catalyseur travaille dans de meilleures conditions car la zone chaude occupe tout le tube.

Pour l'analyse des gaz, nous avons absorbé les hydrocarbures lourds par de l'huile minérale, qui absorbe intégralement le butane et les carbures supérieurs, et une partie de l'éthane. Dans les deux cas la masse moléculaire moyenne de la fraction absorbée par l'huile est  $M = 45$ . Ce gaz est donc constitué vraisemblablement par du butane (dont la masse moléculaire est 58) et de l'éthane, dans la proportion de 46 0/0 d'éthane et 54 0/0 de butane.

Tenant compte de cette hypothèse, la composition du gaz obtenu (cas de la remise en circuit des gaz) devient :

|                   |      |
|-------------------|------|
| Non saturés ..... | 1    |
| Butane .....      | 16   |
| Hydrogène .....   | 26,5 |
| Éthane .....      | 48,5 |
| Azote .....       | 7    |
| Oxygène .....     | 1    |

et nous pouvons dresser le bilan de l'opération :

21 litres de gaz contenant 7 litres d'acétylène et 14 litres d'hydrogène donnent 7,3 litres de gaz contenant :

|                      |             |                 |                    |                  |
|----------------------|-------------|-----------------|--------------------|------------------|
| 48,5 0/0 de $C_2H_2$ | soit 3,6 l. | correspondant à | 3,6 l. de $C_2H_2$ | 7,2 l. de $H_2$  |
| 16 0/0 de $C_2H_4$   | soit 1,2 l. | —               | 2,4 l. —           | 3,6 l. —         |
| 26,5 0/0 de $H_2$    | soit 1,9 l. | —               | — —                | 1,9 l. —         |
| Total.....           |             |                 | 6,0 l. de $C_2H_2$ | 12,7 l. de $H_2$ |

La quantité d'acétylène qui passe dans les produits gazeux représente les 86 0/0 de l'acétylène utilisé.

La quantité d'hydrogène qui passe dans les produits gazeux représente les 30 0/0 de l'hydrogène utilisé.

Le rendement de la réaction est donc voisin de 90 0/0 en produits gazeux.

Des opérations effectuées à une échelle semi-industrielle nous ont montré l'excellence de ce procédé.

Voici le bilan d'une opération semi-industrielle :

460 litres d'hydrogène et 230 litres d'acétylène donnent 230 litres de gaz de composition :

|                   |                                        |
|-------------------|----------------------------------------|
| Ethane.....       | 60 0/0                                 |
| Carbures lourds.. | 22 0/0 (butane 5 0/0 et autres 17 0/0) |
| Hydrogène.....    | 18 0/0                                 |

L'analyse a été faite par condensation et distillation.

*Conclusion.* — Le dispositif décrit permet d'obtenir avec un rendement excellent, à partir de l'acétylène et de l'hydrogène, un mélange de carbures saturés où domine nettement l'éthane.

### N° 73. — Recherche de l'anhydride sulfureux en présence des vapeurs d'iode, de chlorure ou de bromure de soufre; par F. TARADOIRE.

(11.7.41.)

Le cuivre ou l'argent chauffés à 100° permettent, en milieu anhydre, la séparation de l'anhydride sulfureux d'avec les vapeurs d'iode, de chlorure de soufre ou de bromure de soufre.

$SO_2$  peut ensuite être caractérisé par la réaction de Büdcker et grâce à quelques modifications apportées à la méthode indiquée par Egriwe, il est possible de déceler  $6 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>3</sup> de gaz.

Des précisions sont données sur le mode opératoire, le choix et le traitement des métaux.

Au cours de l'étude de l'action du soufre sur les chlorates, bromates et iodates, il a été nécessaire de séparer qualitativement  $SO_2$  des divers composés volatils formés. La réduction par le soufre des ions du type  $XO_3^-$  donnant  $SO_2 + SO_3$  et de l'halogène pouvant, soit se combiner au soufre en excès, en donnant du chlorure ou du bromure, soit rester à l'état libre, comme dans le cas de l'iode.

Ces composés se formant en milieu anhydre, leur séparation devait se faire dans les mêmes conditions, pour éviter toute réaction mutuelle, entraînant leur destruction ou leur transformation. Pour les séparer, nous avons recherché des corps solides, capables d'absorber  $S_2Cl_2$ ,  $S_2Br_2$  ou  $I_2$  tout en retenant le moins possible de gaz sulfureux. Ce dernier, entraîné par l'air ou par un gaz inerte, pouvait ensuite être décelé par un réactif spécifique.

A la température ordinaire, les composés volatils à absorber possédaient les tensions suivantes, en mm de mercure :

|           |                |  |
|-----------|----------------|--|
| $S_2Cl_2$ | 10,7 à 20°     |  |
|           | 18,6 à 31° (1) |  |
| $I_2$     | 2,9 à 20° (2)  |  |
| $S_2Br_2$ | 0,25 à 20°     |  |
|           | 0,47 à 30° (3) |  |

Mais les halogénures de soufre se formant à la surface des particules de ce corps, celles-ci se trouvaient partiellement dissoutes en donnant des masses pâteuses et de ce fait, ces composés présentaient dans le cas étudié, des tensions de vapeur inférieures à celles indiquées ci-dessus et relatives aux corps purs.

#### *Recherche de l'anhydride sulfureux par le réactif de Bødeker-Egriwe.*

La présence de l'anhydride sulfureux dans les mélanges gazeux a été décelée par le réactif de Bødeker, en utilisant la dissolution ammoniacale de nitroprussiate de zinc, suivant la méthode mise au point par Egriwe (4). D'après cet auteur, elle permettrait d'observer une coloration rouge encore visible avec 0,0037 mg d' $SO_2$  ( $127.10^{-3}$  cm<sup>3</sup> dans 5 cm<sup>3</sup> de solution) en modifiant légèrement cette méthode, nous avons reconnu que sa sensibilité pouvait être accrue.

Pour la préparation et la conservation du réactif, nous avons suivi les indications données par Egriwe, mais au lieu de l'utiliser sous la forme d'une pâte épaisse, nous avons employé une suspension de 1,5 g de nitroprussiate de zinc dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau. De plus, au lieu de conserver le réactif sur la baguette de verre ayant servi à sa préparation, les gouttes obtenues après dissolution du précipité par les vapeurs d'ammoniaque, ont servi à imbiber un empilage de trois bandelettes de papier filtre de 25 × 6 mm que l'on a placé sur le trajet du gaz à analyser, la coloration rouge, due à l'anhydride sulfureux, étant plus visible sur le papier que sur une baguette de verre. Enfin, pour assurer un meilleur contact entre le gaz et le réactif et concentrer l'action de l' $SO_2$  sur une surface réduite, le mélange gazeux à examiner, traversait le dispositif que nous avons décrit antérieurement (5) et résultant d'une modification de celui indiqué par Copaux, Perpérot et Hocart (6); après avoir suivi le tube effilé le jet de gaz venait frapper le papier, maintenu à une faible distance de l'orifice du tube (3 à 4 mm) et perpendiculairement à son axe. En présence de quantités minimales d' $SO_2$ , il se formait une tache rouge circu-

laire, caractéristique de ce gaz et disparaissant par action de  $\text{ClH}$  concentré.

En diluant une quantité connue d'anhydride sulfureux, dans de l'air sec, contenu dans une burette à gaz, puis en débitant des volumes mesurés de ce mélange et en les faisant passer à travers le dispositif muni de papiers imbibés du réactif, préparé comme il vient d'être indiqué, nous avons obtenu, avec un ajutage de 1,1 mm de diamètre, des taches rouges nettement visibles, avec des volumes en  $\text{SO}_2$  pur, de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  contenus dans  $600 \text{ cm}^3$  d'air sec (circulant à raison de 2,7 litres par heure).

Pour pouvoir déceler des quantités aussi faibles, quelques précautions sont nécessaires et, comme l'avait indiqué Egriwe, le réactif ne doit pas être trop dilué. Dans ce but, le papier réactif était d'abord soumis pendant dix minutes à l'action d'un courant d'air pur et sec (2,7 l/heure) dans le dispositif lui-même, puis par une manœuvre de robinets, on faisait agir ensuite le mélange gazeux renfermant les traces d' $\text{SO}_2$  et la coloration rouge était obtenue en quinze minutes environ, avec  $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$  de ce gaz.

Lorsque le mélange renfermait beaucoup d'anhydride sulfureux, la coloration du papier était immédiate, mais elle disparaissait rapidement en laissant une tache jaunâtre, par suite de l'excès de gaz.

L'action sur le réactif de Bodeker-Egriwe, des vapeurs des divers composés pouvant se trouver mélangés avec l'anhydride sulfureux a été examinée :

*Chlorure de soufre.* — Coloration rouge identique à celle donnée par  $\text{SO}_2$  et disparaissant par action prolongée des vapeurs de monochlorure. Cette coloration paraît due à la formation d'acide sulfureux, résultant de l'hydrolyse des vapeurs au contact du papier humide.

*Bromure de soufre.* — Coloration jaune citron du papier réactif. Bien que l'hydrolyse de ce composé donne aussi de l'acide sulfureux, du fait que  $\text{S}_2\text{Br}_2$  se trouve partiellement dissocié, dès la température ordinaire, ses vapeurs contiennent du brome libre, et ce dernier détruisant les ions  $\text{SO}_3^{=}$  il ne peut y avoir de coloration rouge.

*Iode.* — Coloration bleue du papier humide, mais réactif inaltéré, car par action ultérieure de l' $\text{SO}_2$  la coloration bleue disparaît et passe au rouge.

En résumé, tous ces corps agissant sur le réactif ou sur le papier lui servant de support, il était nécessaire de les éliminer avant de rechercher l'anhydride sulfureux.

#### *Élimination du chlorure de soufre.*

Divers corps susceptibles de retenir les vapeurs de monochlorure, ont été examinés. Dès la température ordinaire le soufre solide fixe ces vapeurs, mais il ne constitue pas un absorbant assez énergique. Parmi les métaux divisés, l'étain se combine facilement au  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ , mais il se forme du soufre et un chlorure d'étain volatil,



qui prend la place de l'halogénure de soufre dans le mélange gazeux.

La limaille d'argent retient totalement ces vapeurs, mais même à chaud, la saturation est assez rapidement atteinte, si on prolonge leur action. Par contre le cuivre a permis un arrêt total, même en prolongeant leur passage, surtout lorsque le métal était maintenu à 100°.

#### *Elimination du bromure de soufre et de l'iode.*

Par suite de l'instabilité du  $S_2Br_2$ , ses vapeurs renferment du brome libre. Comme dans le cas du chlorure de soufre, nous avons essayé d'arrêter les vapeurs d'iode ou de bromure, à l'aide de métaux divisés, en opérant à diverses températures. Parmi les solides essayés, seuls le cuivre et l'argent se sont montrés des absorbants efficaces, le cuivre étant encore le plus actif, surtout à 100°.

#### *Séparation des corps en présence.*

En résumé, dans tous les cas étudiés, il a été nécessaire de choisir entre le cuivre et l'argent.

Le cuivre divisé employé, provenait du travail du métal à la fraiseuse et présentait une grande surface; il était constitué par des lamelles plates ayant comme dimensions moyennes : longueur 2,7 mm, largeur 0,8 mm, épaisseur 0,2 mm. Après dégraissage à la benzine, ces lamelles étaient décapées par ébullition avec une solution de cyanure de potassium, essorées, lavées à l'eau, puis à l'alcool et après un nouvel essorage, séchées rapidement à l'étuve à 100° pour chasser l'alcool en évitant toute oxydation. Nous avons vérifié que le décapage du cuivre à l'acide nitrique, laissant la surface légèrement oxydée et peu active, ne convenait pas dans ces conditions.

L'argent a été utilisé sous la forme de limaille fine, tamisée en conservant la partie passant à travers un tamis à mailles de 0,96 mm et retenue par un tamis à mailles de 0,56 mm. Avant usage, le métal était décapé au CNK bouillant, lavé, puis séché comme le cuivre.

Dans les séparations effectuées, les colonnes de métaux divisés, préalablement desséchées par un courant d'air sec, étaient maintenues à 100°; elles avaient un diamètre de 10 à 15 mm et une longueur de 50 à 200 mm suivant la quantité de vapeur à retenir et de manière à réduire au minimum l'absorption de  $SO_2$  par le solide. Par suite de la grande surface présentée par ces métaux, du gaz sulfureux se trouvait en effet retenu et il était nécessaire de tenir compte de ce fait lorsque la concentration de ce gaz était faible. Nous avons trouvé que les quantités fixées par des colonnes fraîchement décapées, de 200 mm de longueur et de 11,2 mm de diamètre, atteignaient au maximum et à 100° :

Cuivre : 0,094 cm<sup>3</sup>      Argent : 0,001 cm<sup>3</sup>

Le volume gazeux retenu par le cuivre (par adsorption et oxydation), n'est pas négligeable, mais comme ce métal s'est montré plus actif que l'argent, vis-à-vis des corps à retenir, nous avons adopté la règle suivante : les quantités d'anhydride sulfureux et d'halogène libérées par action du soufre sur les sels oxyhalogénés, se trouvant liées, l'aspect des mélanges solides, après réaction, permettait d'avoir une idée de la quantité de  $S_2Cl_2$ ,  $S_2Br_2$  ou  $I_2$  mis en liberté et par suite sur celle de  $SO_2$ ; les halogénures de soufre rendant les mélanges pâteux et l'iode les colorant en brun ou en noir. En présence de minimes quantités de  $SO_2$ , l'argent était utilisé, car à  $100^\circ$  il ne retenait que des traces de ce gaz et toutes les vapeurs émises. Par contre, si ces dernières étaient abondantes, on utilisait une colonne de cuivre de 150 à 200 mm qui les retenait entièrement, ainsi qu'une faible quantité de gaz sulfureux. En suivant cette règle, nous avons pu effectuer les séparations dans les meilleures conditions.

Les produits fixés sur les métaux les noircissent, mais on peut les régénérer par décapage avec une solution du cyanure concentré et bouillante.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) E. HARVEY et H. SCHUETTE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2066.
- (2) RUFF et WINTERFELD, *Ber.*, 1903, **36**, 2437.
- (3) BAXTER, HICKEY et HOLMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, **29**, 127.
- (4) E. EGRIWE, *Zeit. Anal. Ch.*, 1925, **65**, 182.
- (5) F. TARADOIRE, *Documentation scientifique*, t. **37**, p. 1938.
- (6) H. COPAUX, H. PERPÉROT et H. HOCART, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37** (4), 1925.

#### N° 74. — Action du bioxyde de chlore sur le soufre; par F. TARADOIRE.

(11.7.41.)

Le soufre mis en contact avec le bioxyde de chlore, même dilué, le décompose avec explosion, puis se combine au chlore et à l'oxygène mis en liberté, en donnant du chlorure de soufre et de l'anhydride sulfureux.

Quelles que soient les conditions dans lesquelles les corps réagissent, il n'y a jamais inflammation du soufre.

En présence d'un excès d'eau, la décomposition du  $ClO_2$  est lente et donne de l'acide sulfurique.

L'étude de l'inflammation des mélanges de soufre et de chlorates par l'acide sulfurique, nous a conduit à examiner l'action exercée par le bioxyde de chlore sur le soufre;  $ClO_2$  figurant parmi les produits de décomposition de l'acide chlorique.

Il n'existe sur ce sujet, que peu de renseignements, les auteurs

ayant traité cette question, s'étant bornés à signaler la décomposition explosive du bioxyde en présence de quelques métalloïdes, du soufre en particulier, et l'on ne trouve aucune indication sur les produits formés (1). Divers essais effectués à basse température ( $t < 30^\circ$ ) ont été entrepris en vue de déterminer la nature des produits de la réaction et de voir si le  $\text{ClO}_2$  était susceptible d'enflammer le soufre.

Utilisé les produits suivants :

— Soufre ordinaire en canons ou soufre purifié par distillation dans un courant d'azote, broyés, puis tamisés.

— Chlorates de potassium et de baryum, purifiés suivant les indications données antérieurement (2) et ne renfermant pas de bromate.

— Acide oxalique cristallisé et acide sulfurique concentré; produits purs.

— Sable blanc siliceux, lavé à l'acide chlorhydrique puis calciné.

#### *Action du $\text{ClO}_2$ dilué sur le soufre sec.*

En utilisant le dispositif suivant, nous avons pu réaliser un dégagement lent de bioxyde mélangé d'air et le mettre en contact avec du soufre divisé. Dans le fond d'un gros tube à essais, on plaçait quelques gouttes d'acide sulfurique et au-dessus un excès de chlorate solide (de potassium ou mieux de baryum) puis, on introduisait dans le gaz dégagé un autre tube, de diamètre inférieur au premier, contenant le soufre et présentant au-dessus de ce corps, des ouvertures permettant la circulation du mélange  $\text{ClO}_2 + \text{air}$ . Ce mode opératoire ayant pour but de se rapprocher des conditions réalisées en traitant par l'acide sulfurique les mélanges de soufre et de chlorates.

En opérant avec du soufre sec, il y a eu explosion dès le contact avec le bioxyde, puis ce dernier continuant à se dégager, il s'est produit une série d'explosions successives et dans l'obscurité on a pu observer que chacune était accompagnée d'une légère émission de lumière. Bien que la température du soufre dans le tube central, se soit élevée jusqu'à  $80^\circ$  environ, il ne s'est jamais enflammé, mais il s'est liquéfié peu à peu en formant une masse pâteuse, qui reprise par le tétrachlorure de carbone, a donné avec l'ammoniaque, la coloration violette caractéristique du monochlorure de soufre.

En résumé, par action du bioxyde de chlore dilué sur le soufre, il se produit même à basse température une explosion comme l'ont signalé divers auteurs, mais sans inflammation du métalloïde, placé cependant dans un mélange gazeux contenant de l'oxygène libre provenant de l'air ou de la décomposition du  $\text{ClO}_2$ .

#### *Action du $\text{ClO}_2$ concentré sur le soufre sec.*

Un dégagement lent de bioxyde n'ayant pas provoqué d'inflammation, nous avons essayé de mettre le soufre en présence d'un

volume important de gaz concentré. Le bioxyde nécessaire, obtenu en décomposant le chlorate de potassium par l'acide sulfurique, a été recueilli par déplacement dans des flacons en verre pyrex, à large goulot de 300 cm<sup>3</sup> environ de capacité. Bien que le gaz ainsi préparé soit concentré, il renfermait de l'air, mais ce procédé nous a paru le seul réalisable par suite du danger qu'aurait présenté l'explosion en vase clos d'un tel volume gazeux.

En introduisant dans chaque flacon, du soufre divisé, il s'est produit dans tous les essais une vive explosion, mais sans rupture des récipients. Au début, le soufre disposé dans une coupelle de verre était descendu rapidement dans le gaz, mais dans ces conditions, seule la surface de la masse pulvérulente, entrant en contact avec le  $\text{ClO}_2$ , en assurait la décomposition explosive et aucune inflammation n'a pu être observée. Pour rendre le contact plus intime, le soufre a été placé par la suite, dans des ampoules en verre très mince, de 15 mm de diamètre, soufflées à l'extrémité de tubes à essais de 9 × 10 mm. A l'aide d'un tube de verre incliné à 60° environ et servant de guide on faisait glisser ces ampoules de manière à ce qu'elles viennent se briser contre les parois internes des flacons, pleins de bioxyde, réalisant le contact brusque du gaz avec tout le soufre mis en suspension lors de la rupture de l'ampoule. Cependant, en utilisant jusqu'à 0,75 g de soufre, il y a eu explosion mais sans inflammation.

Pour vérifier si les produits gazeux provenant de la décomposition du bioxyde étaient susceptibles d'assurer la combustion du métalloïde, après chaque explosion nous avons introduit dans les flacons, des coupelles de verre contenant du soufre allumé, lequel a continué à brûler, mais plus difficilement que dans l'air. Enfin, en introduisant dans  $\text{ClO}_2$  une coupelle contenant du soufre allumé, celui-ci s'est éteint au moment de l'explosion.

En résumé, le soufre mis en présence d'une masse importante de bioxyde de chlore, bien supérieure à celle pouvant résulter de la décomposition d'un chlorate par quelques gouttes d'acide sulfurique, provoque toujours l'explosion du gaz, mais ne s'enflamme pas. Ceci peut s'expliquer par le fait que le soufre ne prend feu spontanément en présence d'oxygène que lorsqu'il se trouve porté à une température d'environ 250°. La chaleur dégagée par la décomposition brusque du bioxyde de chlore et dont l'effet principal réside dans la dilatation de ses produits de décomposition, est insuffisante pour porter le métalloïde à 250°, d'où l'absence d'inflammation constatée dans ces conditions.

#### *Action du $\text{ClO}_2$ concentré sur le soufre humide.*

Au cours des essais précédents, nous avons remplacé le soufre sec, par une pâte formée d'eau et de soufre divisé; la masse humide obtenue par malaxage, placée dans des ampoules en verre mince, a été introduite dans les flacons renfermant le  $\text{ClO}_2$  concentré, suivant le procédé venant d'être décrit. Avec une pâte contenant 28,5 0/0 d'eau, il y a eu détonation du gaz comme en milieu sec,

mais avec 37,3 et 48,1 0/0 d'eau, le soufre s'est oxydé lentement. et sans explosion, en donnant  $\text{ClH} + \text{SO}_2\text{H}_2$ .

L'eau enrobant les particules solides, empêche l'explosion et pour que celle-ci cesse de se produire, il faut une quantité de liquide suffisante pour pouvoir enrober tous les grains, par suite de leur mouillage difficile. Ceci laisserait supposer que la décomposition explosive du gaz au contact de la matière sèche, ne serait pas due à une action de surface, mais plutôt à la chaleur résultant de l'attaque de la surface des particules, le  $\text{ClO}_2$  se décomposant avec explosion dès qu'en un point de sa masse il se trouve porté à une température supérieure à  $65^\circ$ . En présence d'un excès d'eau recouvrant tous les grains de soufre, le gaz ne pouvant agir qu'à l'état de dissolution, son action oxydante devient lente, sans jamais être explosive, comme on a pu l'observer.

### *Produits formés par action du $\text{ClO}_2$ sur le soufre.*

Comme nous l'avons indiqué, par action des produits de décomposition du bioxyde sur le soufre, il se forme du chlorure de soufre,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Pour rechercher la nature des autres composés formés, il était nécessaire de pouvoir mettre en contact le métalloïde avec un volume suffisant de bioxyde de chlore, sans provoquer la destruction brutale de ce gaz. Après quelques essais préliminaires, nous avons reconnu qu'en interposant entre le générateur à  $\text{ClO}_2$  et le soufre, une colonne de sable, on réalisait les conditions requises pour permettre l'étude de cette réaction.

Pour faciliter les opérations, il a été utilisé non du bioxyde pur, mais le mélange  $\text{ClO}_2 + \text{CO}_2$ , obtenu en chauffant au bain-marie du chlorate de potassium en présence d'acide oxalique et d'acide sulfurique; l'anhydride carbonique, gaz inerte, servant à entraîner les produits formés. Le mélange gazeux, traversait un tube en U présentant des branches de diamètres différents et dans l'une desquelles était placé le soufre. La première recevant le mélange gazeux et ayant 5 mm de diamètre était remplie de sable siliceux, ainsi que la partie inférieure et recourbée du tube. La deuxième branche de 15 mm de diamètre, présentait au fond une couche de sable de 10 mm sur laquelle était disposée le soufre. La hauteur totale de la colonne de sable que les gaz devaient traverser, était de 14 à 15 cm, et grâce à cette disposition, il n'y a jamais eu d'explosion.

En mettant en présence le  $\text{ClO}_2 + \text{CO}_2$  et le soufre l'attaque a toujours été vive. Cependant, si elle a été immédiate en milieu sec (produits desséchés sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) elle a été précédée, avec les produits non desséchés, par une sorte de période d'induction, pendant laquelle, on a pu observer une accumulation du gaz verdâtre au-dessus du soufre; puis, après une légère déflagration avec destruction du  $\text{ClO}_2$  accumulé, l'attaque s'est amorcée immédiatement. Dans tous les cas, elle s'est poursuivie avec énergie et a eu, pour conséquence, une disparition du soufre sous forme de produits gazeux ou volatils et une forte élévation de tempé-

rature; de plus, une partie du soufre s'étant liquéfiée a coulé en imbibant le sable.

Après condensation des produits formés, on a pu caractériser le monochlore de soufre et l'anhydride sulfureux, constituant les principaux composés ayant pris naissance, ainsi qu'une faible quantité d'un dérivé oxyhalogéné du soufre ( $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  ou  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_2$ ) donnant au contact de l'eau  $\text{ClH} + \text{SO}_4\text{H}_2$ , mais dont la nature exacte n'a pu être déterminée avec précision, par suite de la faible quantité recueillie.

De plus, les produits dégagés contenaient de l'oxygène libre; en opérant dans un appareil préalablement purgé d'air par passage d'un courant de  $\text{CO}_2$  sec, en éliminant  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  par une colonne de limaille de cuivre, maintenue à  $100^\circ$ , dans les conditions indiquées antérieurement, puis  $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$  par un lavage à la soude, il est resté un résidu d'oxygène, absorbable en totalité par le pyrogallate de potassium et ayant atteint 57 à 62  $\text{cm}^3$ , pour une attaque de 3,6 g de  $\text{ClO}_3\text{K}$  par le mélange des acides oxalique et sulfurique. En recueillant séparément, au cours des opérations, les diverses fractions absorbables par le pyrogallate et en déterminant leur volume, on a pu observer que la quantité d'oxygène libre entraînée était fonction de la vitesse de passage du courant gazeux à travers la couche de soufre. Le  $\text{ClO}_3$  donnant par décomposition  $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$  et le chlore se combinant à chaud avec le soufre, beaucoup plus facilement que l'oxygène, une partie de ce dernier s'est trouvée entraînée par le courant de  $\text{CO}_2$ , sans avoir pu entrer en combinaison.

### Conclusions.

Dès la mise en présence du soufre avec le bioxyde de chlore, même dilué par de l'air ou de l'anhydride carbonique, il y a explosion comme l'avaient signalé divers auteurs, puis combinaison du soufre avec les produits de décomposition, chlore et oxygène. Il se forme surtout du monochlorure de soufre et de l'anhydride sulfureux et de petites quantités d'un dérivé oxyhalogéné du soufre, qui n'a pu être identifié. Si la durée de contact entre le soufre et les produits de décomposition est insuffisante, on retrouve de l'oxygène libre parmi les produits de la réaction.

En aucun cas, le soufre ne prend feu en présence du  $\text{ClO}_3$  gazeux, même si ce dernier est concentré et en grand volume, bien que ses produits de décomposition soient susceptibles d'assurer la combustion du métalloïde préalablement allumé. Malgré le dégagement de chaleur résultant de la décomposition du gaz et de l'oxydation du soufre, ce corps ne se trouve pas porté à une température suffisante pour qu'il puisse prendre feu dans ces conditions.

### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) F. STADION, *Ann. Chim. Phys.* (2), 1818, 8, 406; MILLION, *Ann. Chim. Phys.* (3), 1843, 7, 308; MOISSAN, *Chimie Minérale*, t. 1, p. 294.  
(2) F. TARADOIRE, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 1152.

**N° 75. — Structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorption.**

**I. Généralités; par M<sup>re</sup> P. RAMART-LUCAS.**

(10.5.1941.)

De nombreuses hypothèses ont été émises afin d'expliquer, par des formules de structure, la couleur et les métamorphoses des colorants hydroxylés du triphénylméthane (benzaurines, phtaléines, sulfonephtaléines). Toutefois cette structure est loin d'être établie et aucun argument décisif n'avait jusqu'ici permis soit de confirmer soit d'écarter la plupart des hypothèses émises.

Une étude générale des spectres d'absorption (ultra-violet et visible) a permis, pour la première fois, de montrer que les colorants de ces trois séries peuvent, en solution neutre, prendre trois formes colorées dans le visible, transformables les uns dans les autres réversiblement. Le spectre d'une forme donnée est, compte tenu des radicaux présents sur ces molécules, sensiblement le même quelle que soit la série à laquelle appartient la substance qui se trouve sous cette forme.

Les résultats de ces recherches permettent également de montrer qu'aucune des hypothèses proposées, en ce qui concerne la structure de ces substances, ne peut être regardée comme générale et que pour la plupart elles doivent être définitivement écartées.

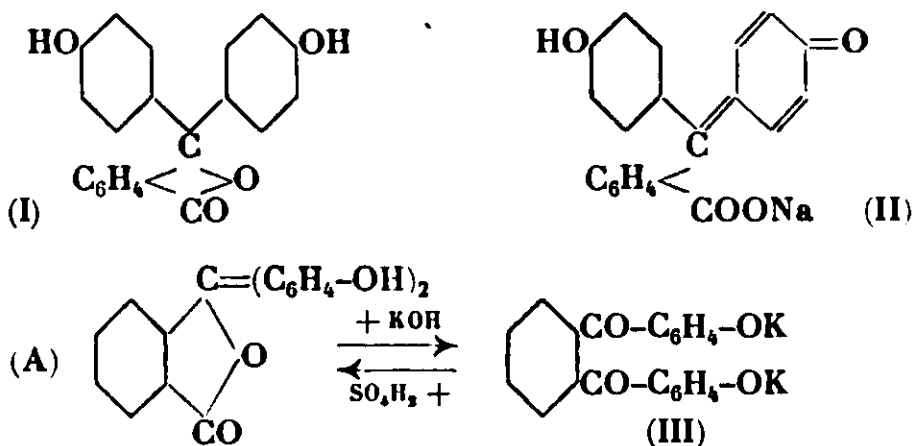
Bien que du point de vue de leurs applications, en tant que colorants, les dérivés hydroxylés du triphénylméthane (benzaurines, phénolphtaléines, phénolsulfonephtaléines) ne se classent pas parmi les plus importants, l'étude de leurs caractères chimiques et celle de leurs métamorphoses ont donné lieu à un nombre considérable de recherches. Cependant les travaux poursuivis en vue d'établir leur structure, d'après leurs propriétés spectrales, sont peu nombreux et n'ont pas eu un caractère général. De plus, les mesures faites en ce qui concerne leurs spectres ont été pour la plupart qualitatives.

Si l'on attribue le plus souvent la structure paraquinolde à ces composés, toutefois aucun argument d'ordre expérimental n'a encore permis soit de confirmer définitivement cette structure, soit encore d'écarter certaines des hypothèses émises par divers savants afin d'expliquer leur couleur dans le visible et leurs transformations intramoléculaires. Je citerai, parmi ces hypothèses, celles dont on a fait le plus état (en particulier celles qui sont encore parfois admises) en indiquant très brièvement les arguments qui ont été invoqués pour les soutenir, puis je les discuterai d'après les spectres d'absorption, déterminés au cours des présentes recherches.

I. — Les premières formules par lesquelles Baeyer (1) représenta les phtaléines (qu'il avait découvertes en traitant l'anhydride phtalique par les phénols) ne furent pas retenues. Plus tard (2), ayant réalisé

la synthèse de la phtaléine du phénol à partir du diphenylphtalide, il lui attribua la formule (I).

Bernthsen (3), par analogie avec ce qui était admis pour d'autres séries de colorants, proposa de représenter les sels colorés de la phénolphtaléine par la structure quinoïde (II).



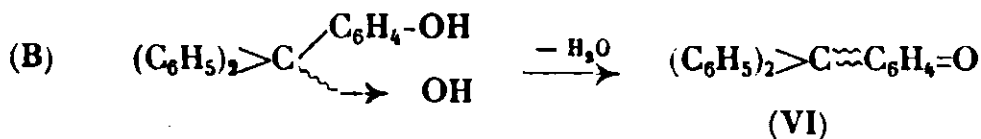
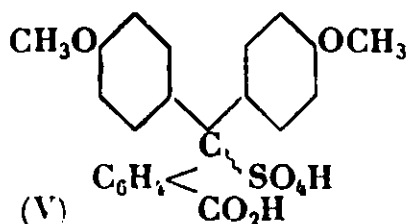
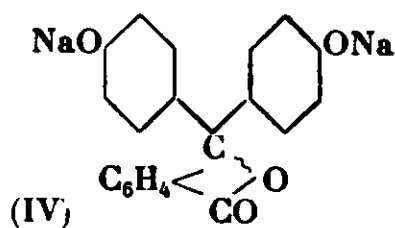
Les critiques, assez vives, que souleva alors cette conception étaient inspirées à la fois par le fait que les chimistes n'étaient pas encore familiarisés avec l'idée qu'un corps liquide ou dissous peut exister sous plusieurs formes transformables les unes dans les autres réversiblement, et que, d'autre part, ils n'étaient pas suffisamment avertis que les propriétés caractéristiques des groupes fonctionnels sont parfois fortement modifiées suivant la nature des atomes ou des groupes d'atomes auxquels ils sont liés. C'est ainsi que la formation d'éthers lactoniques, par action des halogénures d'alcoyles sur les phtaléines en milieu alcalin, semblait incompatible avec la formule quinoïde (II). De même, le fait que les cycles lactoniques sont ordinairement très stables dans la série aromatique alors que, si l'on admet l'hypothèse de Bernthsen, un tel cycle doit s'ouvrir en présence de traces d'alcalis dans le cas des phtaléines, conduisit plusieurs chimistes à rejeter cette hypothèse.

S'appuyant sur la facilité avec laquelle les transpositions s'effectuent dans la série des alcoylidène-phtalides, Hans Meyer (4) admit que la forme lactonique des phtaléines, stable en milieu acide ou neutre, s'isomérise dans les alcalis en orthodicétones (III) selon le schéma (A).

Baeyer (5) tenta d'étendre aux formes colorées des para-hydroxy-triphenylcarbinols sa théorie de la « valence carbonium », tout d'abord imaginée pour expliquer la couleur des corps halochromes. Il attribua la couleur des phtaléines à la présence, dans leurs molécules, d'une valence de nature particulière, aisément ionisable, qu'il représente par une ligne brisée. D'après ce savant, les phtaléines incolores auraient la formule (I), alors que leurs sels alcalins et les di-éther-oxydes colorés dans  $SO_3H_2$  auraient respectivement les structures (IV) et (V).

En ce qui regarde la fuchsone (VI) qui ne peut avoir une telle structure, Baeyer admet que ce composé, ainsi que ses dérivés hydroxylés, possèdent une « valence carbonium double » dont il explique la

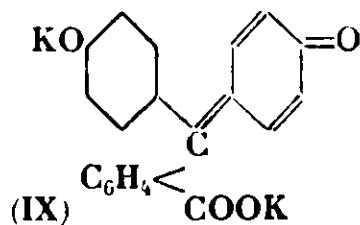
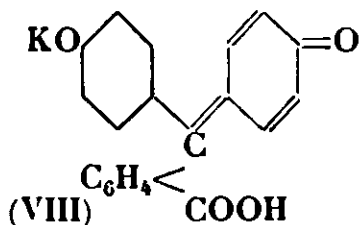
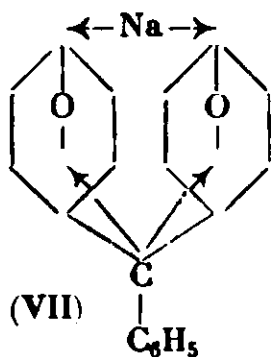


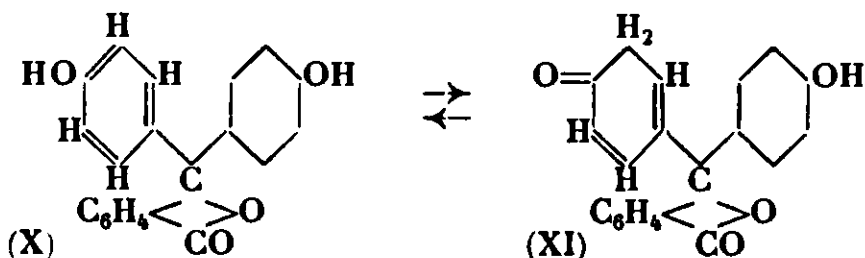


formation de la façon suivante : la liaison carbinolique du para-hydroxytriphenylcarbinol se transforme en valence « carbonium » et le OH quitte le carbone central ; la valence « carbonium » s'unit alors à une valence ordinaire pour former une « valence carbonium double » selon le schéma (B). Observons tout de suite que cela revient à représenter la double liaison d'une façon particulière sans que cela constitue un progrès.

Un peu plus tard, Baeyer (6) ayant observé que les colorants dérivés du triphénylméthane possèdent, en dehors du groupe quinonique, au moins un groupe OH ou NH<sub>2</sub> en para vis-à-vis du carbone central, émet une autre hypothèse. Il attribue la coloration de ces composés à un mouvement rythmique dû à l'oscillation d'un atome d'hydrogène, de métal ou d'halogène, entre les deux atomes d'oxygène ou d'azote, en sorte que chacun des noyaux prend alternativement la forme quinonique. Il représente le sel de Na coloré de la benzaurine selon (VII).

Le fait que les quinones donnent avec les sels alcalins des phénols des combinaisons aisément décomposables par les acides et plus colorés que les quinones elles-mêmes, conduisit Acree (7) à penser que la coloration des indicateurs ne tient pas, comme on le croit généralement, à la présence pure et simple d'un noyau quinonique, mais à l'existence du sel phénolique d'un tel composé, auquel il donne le nom de *quinophénolate*. Le groupe quinophénolate peut, d'après cet auteur, exister en équilibre sous au moins deux formes ; les changements de couleur seraient liés aux transformations de ces formes l'une en l'autre (ou aux mouvements correspondants des électrons). Les sels colorés des phénolphtaléines auraient les formules (VIII) et (IX).





Sans appuyer son hypothèse par des arguments d'ordre expérimental, Pfeiffer (8) attribue aux hydroxyfuchsones une structure quinhydrone résultant d'une saturation intramoléculaire des valences partielles des groupes OH et C=O.

Tasmann (9) ayant étudié l'influence de la substitution sur la stabilité des chaînes lactoniques, et ayant constaté, comme Hjelt (10), que, dans la série aromatique, l'ouverture du cycle se fait difficilement, en déduisit que l'opinion généralement admise concernant l'ouverture de la chaîne lactonique de la phénolphthaléine est inexacte. Il attribue le passage de la forme incolore des phthaléines en leur forme colorée à un phénomène de tautomérie céto-énolique selon  $(X) \rightleftharpoons (XI)$ .

Pour d'autres savants, la propriété que possèdent certaines substances organiques d'absorber la lumière visible est due à la présence, dans leurs molécules, d'atomes ionisés.

C'est ainsi qu'Ostwald (11) suppose que les indicateurs colorés sont des bases ou des acides faibles, dont un des ions a une couleur différente de celle des composés non dissociés. Waddell (12) adopte cette conception et admet que la fluorescéine qui, incolore dans le benzène, vire dans l'eau en vert fluorescent par les alcalis et en jaune verdâtre par les acides, possède un ion acide vert et un ion basique jaune.

Dilthey et Wizinger (13) s'inspirant à la fois de la conception de Pfeiffer qui attribue la couleur des corps à la présence dans leurs molécules d'atomes non saturés et de celle d'Ostwald sur la coloration des ions, adoptant enfin la représentation de Werner pour les complexes, proposèrent les énoncés suivants :

1° Les chromophores sont des atomes coordinativement non saturés ;

2° Le passage d'un atome coordinativement non saturé, c'est-à-dire d'un chromophore, à l'état ionoïde provoque une très grande augmentation de l'intensité d'absorption.

Ces auteurs insistent sur l'importance de l'état ionoïde et admettent en conclusion : « que le passage d'un atome, coordinativement non saturé, à l'état d'ion provoque une augmentation brusque de l'intensité d'absorption et un déplacement brusque de cette absorption vers le rouge ».

Observons que, pour justifier le second énoncé, ces auteurs s'appuient sur certains phénomènes d'halochromie et sur le fait que, d'après eux, les bases des colorants aminés du triphénylméthane étant faiblement ionisées sont incolores ou peu colorées. Or j'ai constaté que la plupart des bases hydratées des colorants

aminés (fuchsines, rhodamines, acridines...) sont susceptibles d'exister sous une forme qui possède exactement la même absorption que le sel. En réalité ces savants ont fait une erreur en admettant, après un examen superficiel, que les bases aminées, étant faiblement ionisées par rapport aux sels, sont peu colorées.

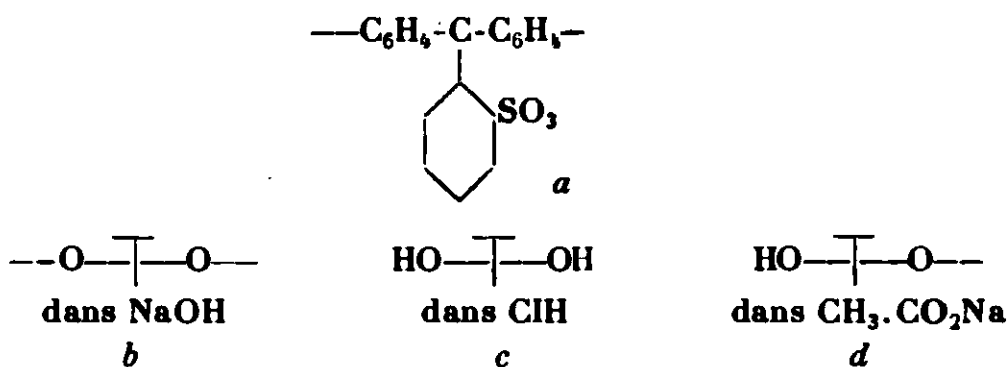
II. — Si les discussions concernant la structure des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après des considérations sur leur comportement chimique et sur les couleurs de leurs solutions sont nombreuses, celles qui ont eu pour base de leurs arguments des mesures d'absorption sont rares. Parmi les recherches effectuées sur l'absorption de ces substances je citerai celles de R. Meyer et O. Fischer (14), (15), de Orndorff, Gibbs, Mc Nulty et Shapiro (16), de Thiel et Diehl (17), de Mohler, Forster et Schwarzenbach (18).

A la suite d'un premier travail concernant l'absorption de quelques phtaléines et oxyphénylphthalides, (mesures qualitatives) R. Meyer et O. Fischer (14) émirent des conclusions qui étaient en faveur de la théorie des oscillations de Baeyer (15). Plus tard, ayant étudié l'absorption de la fuchsone et de la benzaurine, ils constatent, ce qui est en contradiction avec cette théorie, que ces deux corps ont des spectres semblables. Il s'ensuit, ajoutent ces auteurs, que contrairement à Baeyer, l'introduction de OH sur la fuchsone ne provoque aucun phénomène particulier et a seulement pour effet de déplacer l'absorption vers le rouge.

Orndorff, Gibbs et Mc Nulty (16) étudient l'absorption de la benzaurine, de la phtaléine, de l'isophtaléine, et du diphénylphthalide dans divers milieux. Ils décrivent les phénomènes observés mais ne tirent aucune conclusion d'ordre général concernant la structure de ces substances.

En ce qui regarde les recherches de Thiel et Diehl (17) je n'ai pu consulter le mémoire dans lequel elles se trouvent exposées et j'ai dû me contenter de prendre connaissance du résumé paru dans le *Central Blatt*. L'étude spectrale de la phtaléine et de quelques-uns de ses dérivés conduisit ces auteurs à admettre que la théorie de Acree, complétée par la conception de Pfeiffer concernant les combinaisons halochromes, rend très bien compte des phénomènes qu'ils ont observés.

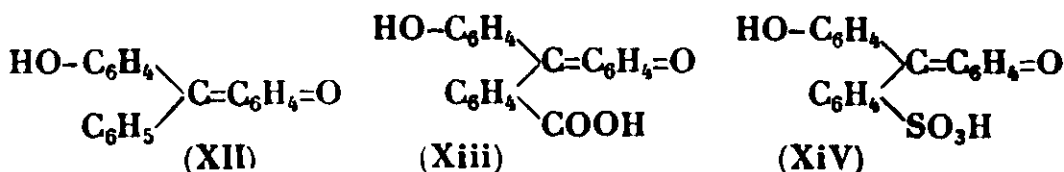
Enfin je citerai les recherches faites par Mohler, Forster et Schwarzenbach (18) qui ont étudié l'absorption de la phénolsulfonephtaléine en milieu aqueux en présence de  $\text{ClH}$ , de  $\text{NaOH}$  et de  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Ayant observé que l'absorption de chacune de ces trois solutions correspond à l'existence de trois formes différentes pour ce composé, ils admettent que chaque changement de forme est accompagné de l'entrée ou de la sortie d'un proton. D'après ces savants, les trois variétés de phénolsulfonephtaléine seraient des électro-isomères. En désignant par  $\top$  le groupe  $a$ , ils représentent chacun des isomères par les formules  $b$ ,  $c$ ,  $d$ . D'après les spectres,  $b$  correspond à la forme B,  $c$  à la forme B' et  $d$  à la variété A (formes qui seront définies par la suite).



III. — Ce rapide aperçu des efforts faits depuis trois quarts de siècle par d'éminents chimistes en vue d'établir les formules par lesquelles on doit représenter les colorants hydroxylés dérivés du triphénylméthane, montre à la fois le grand intérêt que les chercheurs ont attaché à la connaissance de la structure de ces composés et les difficultés qu'ils ont rencontrées au cours de telles recherches puisque, actuellement encore, cette structure est loin d'être établie.

J'ai pensé qu'une étude générale des spectres d'absorption de ces corps devait permettre à la fois de discuter les hypothèses émises sur leur structure et de préciser cette structure.

La fuchsonne dont la structure ne semble avoir été discutée que par Baeyer est, dans cette série du triphénylméthane, le corps le plus simple possédant un noyau quinonique. Les dérivés hydroxylés de la fuchsonne (benzaurine), de son acide ortho-carboxylique (phénolphtaléine) et de son acide ortho-sulfonique (phénolsulfonephtaléine), constituent les premiers termes de chacune des séries des benzaurines, des phtaléines et des sulfonephtaléines. Si l'on adopte, pour ces substances, la structure quinoïde, on peut les représenter respectivement par les schémas (XII), (XIII) et (XIV) qui mettent en évidence l'identité de leurs structures :



Etant donnée cette identité de structure, étant donné également que la présence des groupes  $\text{---COOH}$  et  $\text{---SO}_3\text{H}$  en ortho n'exerce, comme je l'ai constaté dans d'autres séries, qu'une faible influence sur l'absorption des corps colorés dans le visible, j'ai émis l'hypothèse que toutes ces substances doivent avoir des spectres très voisins. En sorte que, toute détermination de structure concernant les composés de l'une de ces séries devait permettre de préciser la structure des corps des autres séries. C'est bien ce que l'expérience a vérifié.

Ayant ainsi établi l'identité des spectres d'absorption de ces trois séries de composés (compte tenu des substituants introduits sur les corps (XII), (XIII) et (XIV)), j'ai été conduit à penser qu'à cette parenté dans l'absorption doit correspondre une analogie dans leurs possibilités de métamorphoses, sauf naturellement en ce qui regarde

les réactions intramoléculaires dues à la présence des groupes  $\text{-COOH}$  et  $\text{-SO}_3\text{H}$  (lactonisations). C'est encore ce que l'expérience a vérifié.

L'ensemble des recherches, effectuées sur un certain nombre de substances de chacune de ces séries, m'a permis d'établir pour la première fois que :

1° *En milieu neutre, tous les dérivés para-hydroxylés issus soit de la fuchsonne, soit de son acide ortho-carboxylique, soit encore de son acide ortho-sulfonique sont susceptibles d'exister sous trois formes colorées dans le visible, (soient A, B, B' ces formes), transformables les uns dans les autres réversiblement.*

2° *Compte tenu des substituants présents sur la molécule, le spectre d'une forme donnée (colorée ou incolore) est sensiblement le même quelle que soit la série à laquelle appartient la substance qui se trouve sous cette forme.*

3° *Aucune des hypothèses émises jusqu'ici, concernant la structure que l'on doit attribuer aux formes colorées de ces corps, ne permet d'expliquer tous les faits observés et la plupart d'entre elles doivent être écartées.*

Afin de pouvoir discuter brièvement les structures de ces formes tautomères dont l'existence a été révélée pour la première fois par l'analyse spectrale, j'indiquerai quelques-uns des résultats obtenus au cours de ces recherches.

IV. — Avant de commencer l'étude proprement dite de l'absorption des benzaurines et des phtaléines, il était tout d'abord nécessaire de connaître l'absorption des corps les plus simples dont ils dérivent, d'analyser ensuite l'effet produit sur l'absorption de ces substances par l'introduction successive dans leurs molécules de chacun des chromophores dont on admet l'existence dans les colorants étudiés, ainsi que par les modifications que l'on peut faire subir à ces chromophores (éthérification des groupes OH, par exemple...).

Le triphénylméthane est le corps possédant le squelette carboné le plus complet dont dérivent les aurines et les phthaléines. Son spectre, dans l'ultra-violet moyen, ressemble à celui du toluène en concentration triple. Si l'on passe de ce corps au carbinol correspondant, l'absorption change peu (léger effet hypsochrome), la substitution ayant lieu sur le carbone méthanique.

L'introduction d'un hydroxyle, en para vis-à-vis du carbone central, sur l'un des noyaux, provoque une variation d'absorption semblable à celle que l'on observe quand on passe du toluène au paracrésol. De même, le changement d'absorption qui se produit quand on passe de la solution neutre du parahydroxytriphénylcarbinol à sa solution alcaline (NaOH) est tout à fait analogue à celui qui existe entre la solution neutre et la solution alcaline du paracrésol (compte tenu de la présence des deux groupes  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). Sur la figure 1 se trouvent tracées les courbes d'absorption du parahydroxytriphénylcarbinol (variété incolore) dans l'alcool (courbe 1) et dans KOH alcoolique (courbe 2), ainsi que celle du paraméthoxytriphénylcarbinol dans l'alcool (courbe 3).

Le parahydroxytriphénylcarbinol se transforme réversiblement

selon (C) en la fuchsone (fig. 1, courbe 4), corps coloré dans le visible.

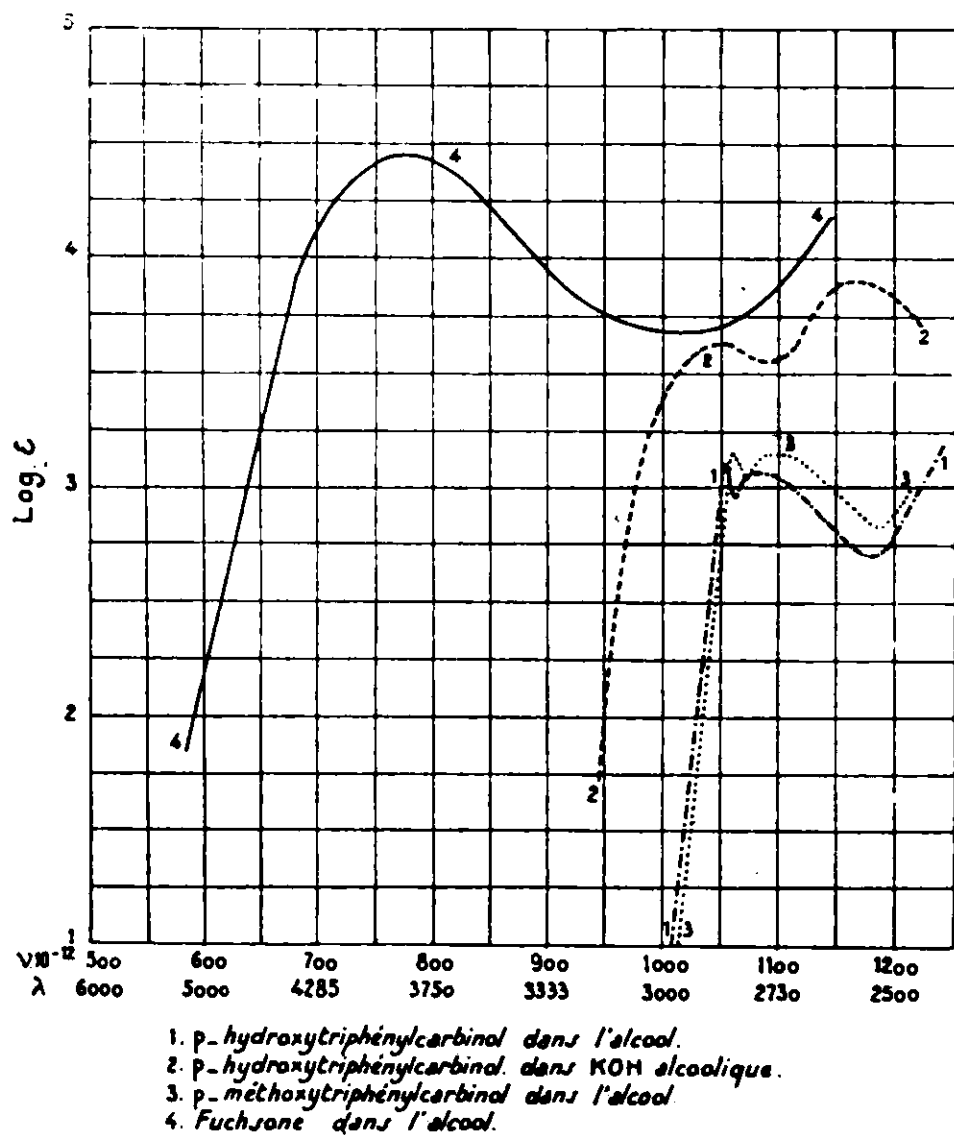


Fig. 1

L'introduction sur la fuchsone d'un on de deux groupes OH en position para, produit l'effet normal d'une telle substitution. Quand on effectue les mesures d'absorption dans l'alcool, l'éther, le benzène, le passage de la fuchsone à la benzaurine est seulement accompagné d'un glissement des bandes vers les grandes longueurs d'onde sans que la forme de ces bandes se trouve modifiée de façon sensible.

Le spectre de la solution chloroformique de benzaurine N/2000 correspond à celui d'un mélange de deux corps. L'un deux (soit A) possède un spectre tout à fait semblable à la fois à celui de la benzaurine dans le benzène et à celui de son éther méthylique. L'absorption du second corps (soit B') est très différente de celle de A (forme et position des bandes). Si l'on acidule légèrement cette solution chloroformique, le spectre de A disparaît et l'on ne perçoit

plus que celui de B'. Enfin, en solution alcaline, la benzaurine prend une troisième forme B.

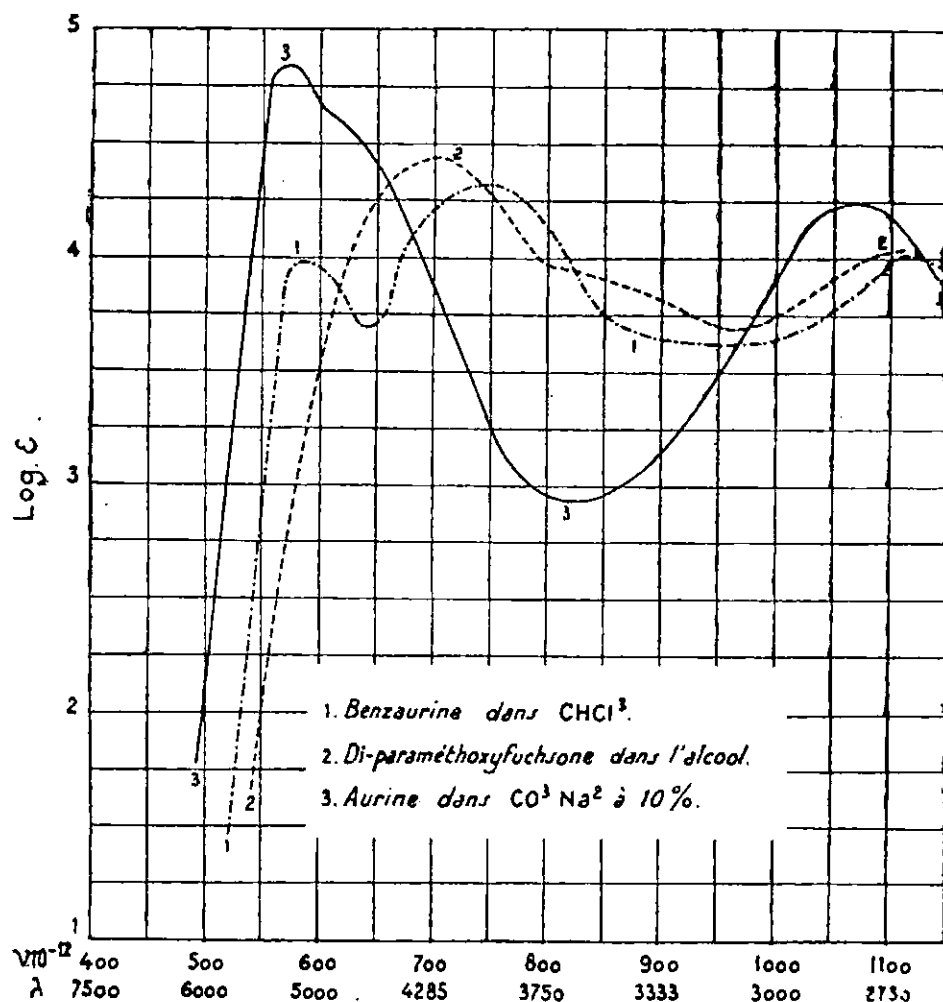
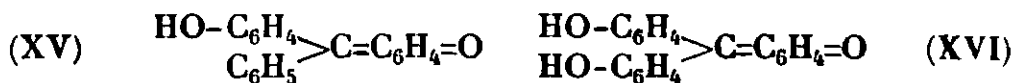
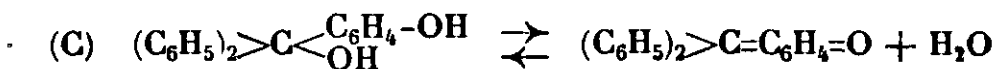


Fig. 2

La tétrabromobenzaurine est sous la forme A dans le benzène l'éther, le dioxane... et prend la forme B dans l'alcool et dans les alcalis.

De même les éthers méthyliques de ces substances ont (compte tenu de l'influence exercée par les groupes méthoxy) la même absorption et, par suite, la même structure que la fuchson. (Voir sur la figure 1 la courbe de la fuchson (courbe 4) et sur la figure 2 la courbe du diéther méthylique de l'aurine en solution alcoolique (courbe 2)).



En ce qui regarde les phénolphtaléines, il ne pouvait être question d'étudier directement leurs formes colorées en milieu neutre, puisque ces substances ne s'y trouvent que sous forme lactonique

incolore. Je me suis adressée à l'ester quinoïde de la tétrabromophénolphthaleïne, dont le spectre doit être très voisin de celui de la

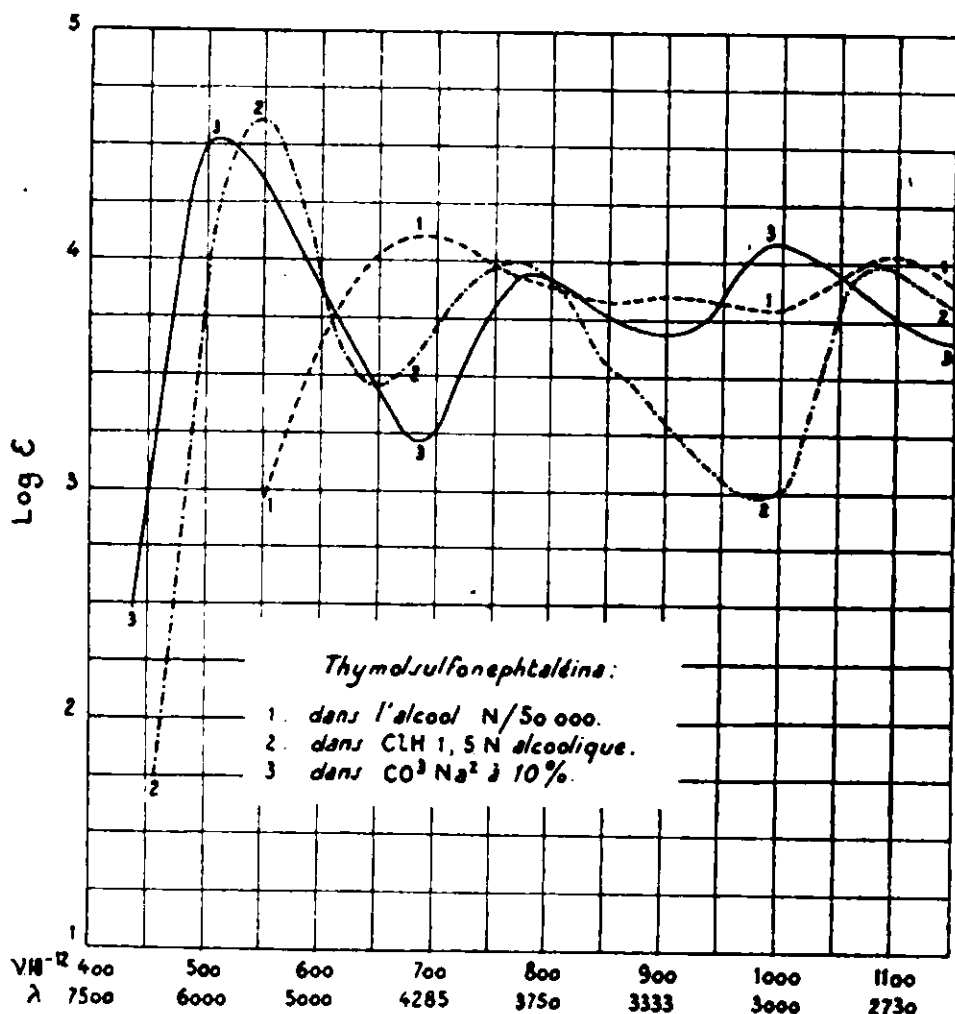


Fig. 3

forme quinonique libre de la phthaléine. On sait en effet que l'éthérification d'une fonction acide ne modifie pas sensiblement l'absorption des corps organiques. L'analyse spectrale de ce composé, préparé à l'état très pur par M. Cagniant, a donné des résultats très intéressants. Elle a permis de vérifier l'hypothèse émise précédemment concernant l'identité des spectres, et par suite des structures, des benzaurines et des phthaléines et de confirmer les faits observés dans la série de la benzaurine. La figure 4 contient les courbes d'absorption de l'ester quinoïde de la tétrabromophénolphthaleïne dans le benzène (courbe 1) (correspondant à la forme A'), et dans l'alcool N/50.000 (courbe 2) (qui est celle de la forme B).

La mesure de l'absorption des phénolsulfonephthaléines a permis d'établir que ces substances peuvent également se trouver en équilibre sous les trois formes colorées A, B, B'. C'est ainsi que la thymolsulfonephthaléine se trouve sous la forme A dans l'alcool N/50.000 (figure 3, courbe 1), sous la forme B' dans ClH 1,5 N alcoolique (courbe 2) et sous la variété B dans  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (courbe 3).

Ces substances peuvent également exister sous deux formes



incolores dans le visible ; l'une lactonique (soit L), l'autre carbino-lique (soit C).

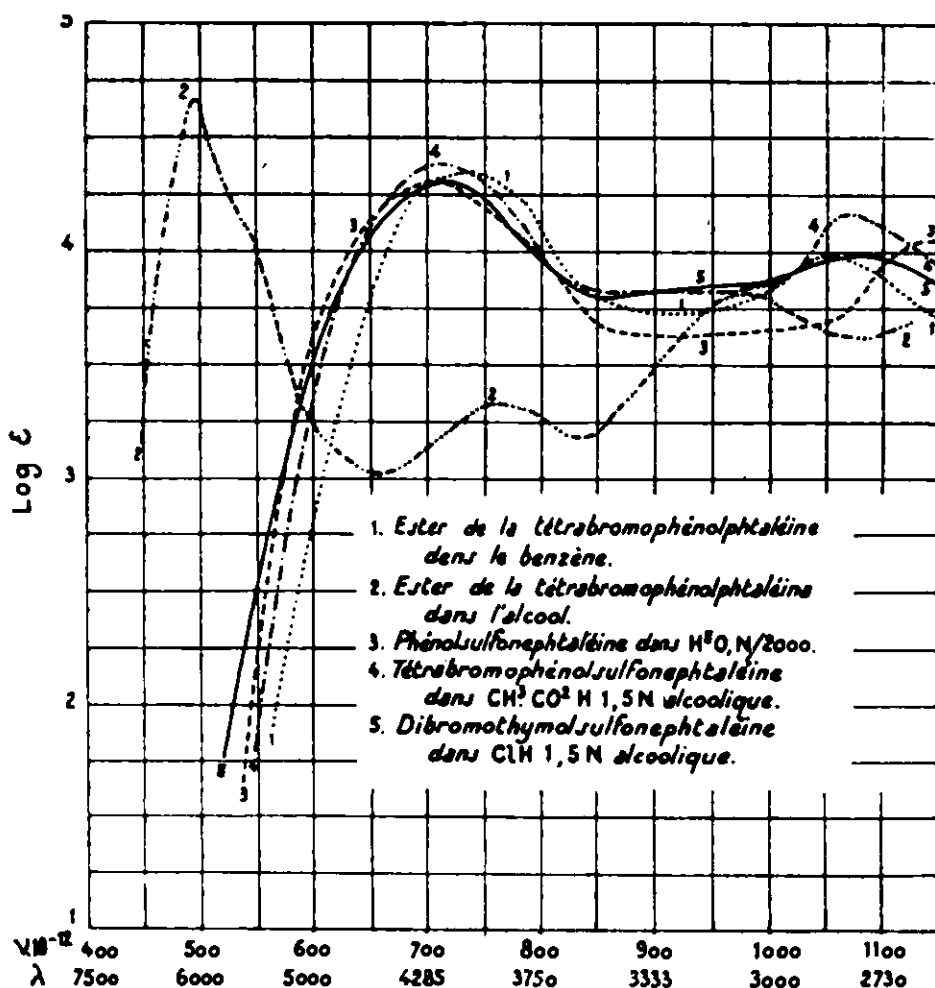
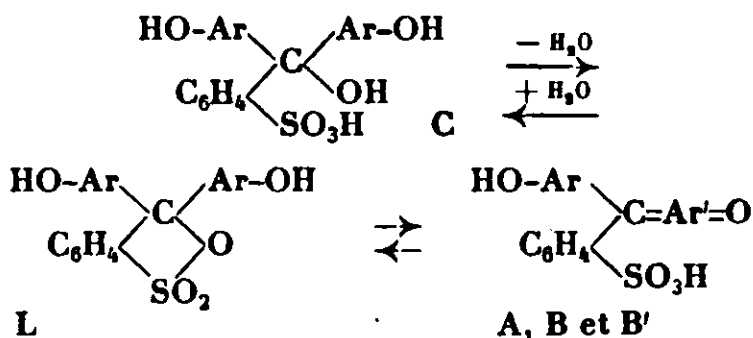


Fig. 4

L'équilibre entre ces diverses formes peut être représenté par le schéma suivant :



En ce qui concerne la région visible, les spectres de B et de B' ont le même aspect général, mais celui de B se trouve situé vers les plus grandes longueurs d'onde. Dans la région ultra-violette, la différence d'absorption est plus importante.

Dans certains cas, la solution étudiée contient en quantités notables l'une et l'autre des formes présentes en sorte que son

spectre est formé par la juxtaposition des spectres de chacune de ces formes. Dans d'autres cas, l'équilibre étant fortement déplacé en faveur de l'une des formes, seul le spectre de cette forme apparaît dans celui de la solution. Ajoutons toutefois que les spectres des trois variétés A, B, B' d'une même substance se trouvent situées sensiblement dans la même région en sorte que, si la solution ne contient qu'une petite quantité de l'une des formes, celle-ci n'est pas aisément décelable.

La figure 4 contient, en dehors de la courbe 2 qui est celle de la forme B de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine, des courbes d'absorption de solutions dans lesquelles se trouve surtout la forme A : celles de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine dans le benzène (courbe 1), de la phénolsulfonephtaléine dans  $H_2O$  (courbe 3), de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans une solution alcoolique 1,5 N de  $CH_3.COOH$  (courbe 4) et de la dibromothymolsulfonephtaléine dans  $ClH$  alcoolique 1,5 N (courbe 5).

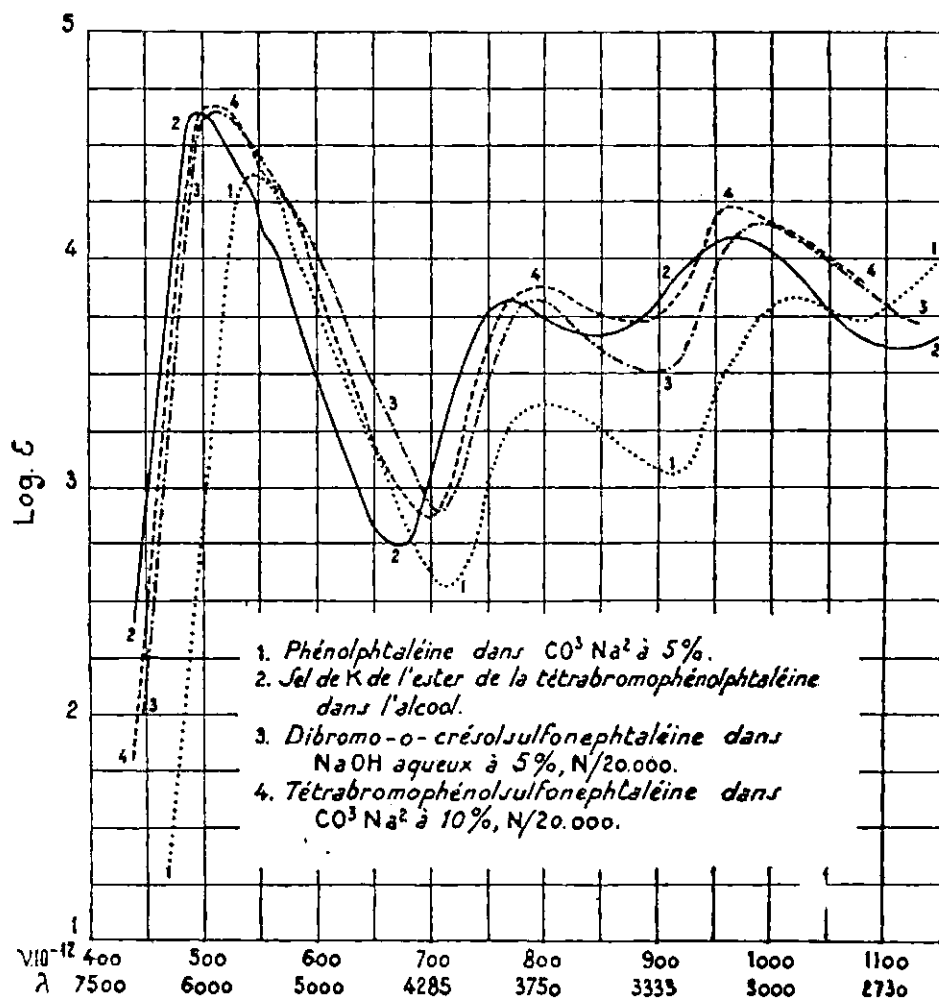


Fig. 5

Sur la figure 5 se trouvent tracées les courbes de solutions contenant surtout la variété B : celles de la phénolphtaléine en solution alcaline (courbe 1), du sel de potassium de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine (courbe 2), de la dibromo-o-crésolsulfonephtaléine

dans NaOH (courbe 3) et de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  (courbe 4). Enfin sur la figure 6 on trouvera les courbes des solutions dans l'acide chlorydrique 1,5 N alcoolique de la phénolsulfonephtaléine (courbe 1), de l'orthocrésolsulfonephtaléine (courbe 2). Ces deux corps prennent dans ces conditions le forme B'.

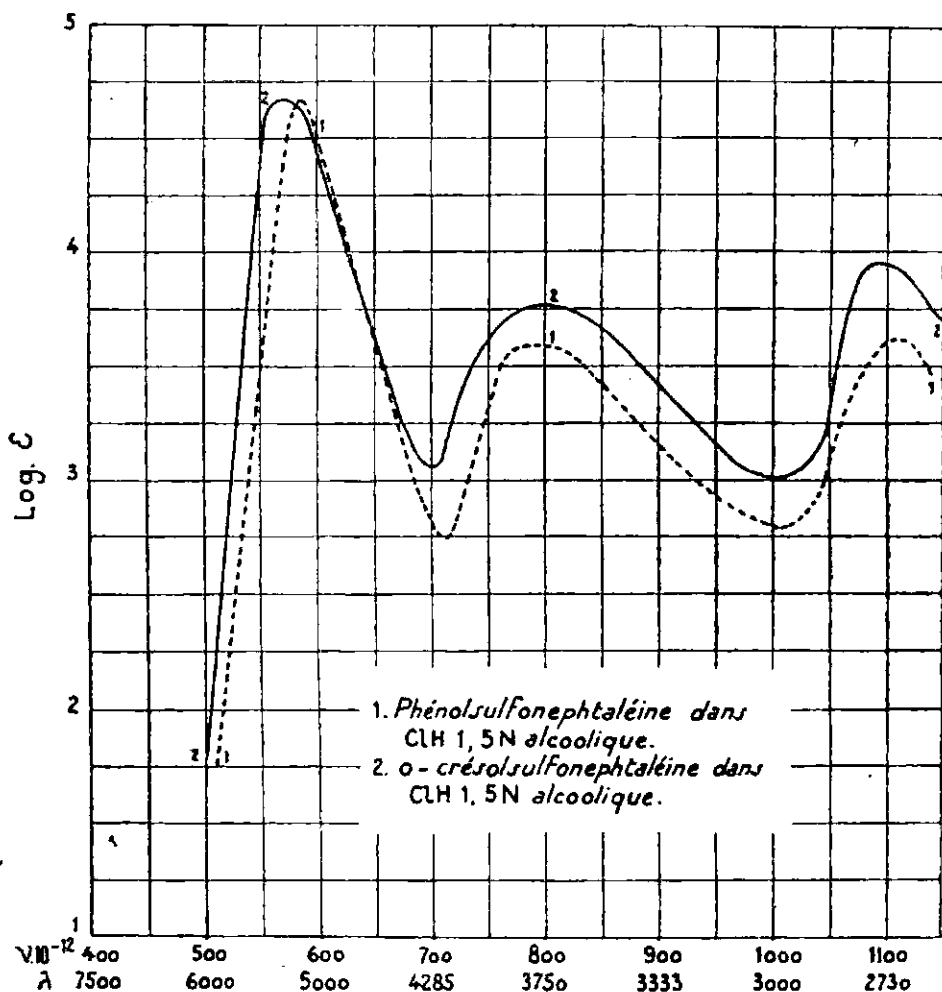


Fig. 6

V. — L'ensemble des résultats obtenus par l'analyse spectrale de toutes ces substances va permettre à la fois de discuter les hypothèses émises concernant leurs structures et d'examiner quelles sont les formules qu'il convient d'attribuer aux formes A, B et B' sous lesquelles elles sont susceptibles d'exister.

D'après Hans Meyer (4), la phtaléine aurait, en milieu alcalin, la structure d'une orthodicétone (III). Or le fait seul que des corps tels que la benzaurine, l'ester coloré de la tétrabromophénolphtaléine, qui pourtant ne peuvent avoir une telle formule, ont, soit en milieu neutre soit en présence d'alcalis, le même spectre que le sel de Na de la phtaléine, permet d'écarter cette hypothèse. Ajoutons que M. Lin Che Kin (19) qui, dans mon laboratoire, a étudié l'absorption de l'éther méthylique de (III) a constaté que cette absorption est tout à fait différente (forme et position des bandes) de celle de la phtaléine en milieu alcalin.

De même la théorie de Baeyer, (5) d'après laquelle la couleur visible des dérivés du triphénylméthane est due à la présence, dans les molécules de ces corps, d'une « valence carbonium », ne peut être retenue. En effet, d'après cette conception, les phtaléines ont une valence « carbonium » simple et doivent être représentées par la formule (IV), alors que la benzaurine et les éthers quinoïdes des phtaléines contiennent une valence « carbonium double » et doivent avoir une structure du type (VI). Une telle différence de structure devrait se traduire par une différence notable dans l'absorption. Or l'expérience montre que, sous leur variété A, toutes les substances des trois séries ont des spectres identiques, et que de même, sous leur variété B, elles ont la même absorption.

Pour ce qui regarde l'hypothèse des « oscillations » proposée par ce même savant, R. Meyer et O. Fischer (15) ont déjà souligné que la fuchsone, qui ne peut être le siège d'un tel phénomène, possède un spectre semblable à celui de la benzaurine. J'ai de mon côté, constaté que l'éther-oxyde de la benzaurine dont les noyaux ne peuvent prendre alternativement la forme quinonique, a sensiblement le même spectre que la forme A de la benzaurine.

La conception d'Acree, qui attribue aux phtaléines la structure de quinophénolates alcalins (VIII) et (IX), est également à écarter par le fait que, *en milieu neutre*, l'éther coloré de la tétrabromophénolphtaléine, qui ne peut évidemment prendre la structure d'un quinophénolate, a, sous la variété B, un spectre identique à celui de son sel alcalin.

On ne peut non plus regarder comme possible la théorie de Tasman. L'éther quinonique de la tétrabromophénolphtaléine ainsi que la tétrabromophénolsulfonephtaléine qui ne peuvent prendre la forme éolique, puisque les deux hydrogènes en ortho vis-à-vis du groupe C=O sont substitués, possèdent la même absorption que les sels alcalins de la phtaléine du phénol.

Enfin si l'on examine les hypothèses suivant lesquelles l'apparition de la couleur visible dans les corps organiques est liée à la présence dans leurs molécules d'atomes ionisés (Ostwald, Waddell, Hantzsch, Dilthey et Wizinger, Schwarzenbach...), il me semble bien difficile de les admettre, quand on constate *que les solutions alcalines et les solutions neutres, aqueuses, de la tétrabromophénolsulfonephtaléine peuvent avoir les mêmes spectres; que la tétrabromobenzaurine et l'ester de la tétrabromophénolphtaléine ont la même absorption dans l'alcool et dans NaOH alcoolique, et enfin, que les diverses variétés des substances étudiées peuvent aussi bien exister en milieu neutre qu'en présence d'acide.*

De même, la conception de Mohler, Forster et Schwarzenbach (18) ne peut être admise. Ces auteurs n'ont étudié l'absorption que d'un seul corps de la série et sans faire varier la dilution. Il s'est trouvé que dans les conditions décrites (voir p. 869) chacune des solutions semble ne contenir qu'une seule forme (A dans  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , B dans NaOH, B' dans  $\text{ClH}$ ). Or comme l'équilibre entre les diverses formes dépend de la concentration ainsi que du nombre et de la nature des radicaux présents sur les noyaux aromatiques, les conclusions de ces savants ne se vérifient pas, même pour l'exemple qu'ils ont

choisi, quand on fait varier la concentration, comme on peut le voir sur le tableau. La phénolsulfonephtaléine qui dans l'alcool se trouve sous la forme A pour de grandes dilutions, existe en solutions plus concentrées sous les deux formes A et B'. Il en est de même pour les autres termes de la série. Enfin le même phénomène est observé dans la série de la benzaurine et de la phtaléine : la tétrabromobenzaurine et l'ester de la tétrabromophénolphtaléine existent en milieu neutre, en présence d'acide et en milieu alcalin sous la forme B.

VI. — Les faits qui viennent d'être exposés permettent de penser que la présence d'atomes ionisés (ions libres, ions mixtes...) à l'intérieur des molécules ne modifie pas, par elle-même, la couleur de ces molécules de façon appréciable.

Ce que l'on peut, me semble-t-il, admettre c'est que la présence de charges électriques est susceptible de provoquer, par attraction ou répulsion de certains atomes ou groupes d'atomes, une modification soit dans la valeur des angles valentiels de certains atomes, soit dans la configuration spatiale des molécules. On peut aussi admettre que, par influence électrostatique, due à la présence de ces atomes ionisés, il puisse se former des associations entre des atomes ou des groupes d'atomes fixés sur deux noyaux différents faisant partie d'une même molécule, comme il s'en forme entre molécules voisines dans les corps halochromes.

VII. — Il reste maintenant à examiner quelles sont les formules que l'on peut attribuer aux trois variétés A, B, B' sous lesquelles les corps de chacune des séries (XII), (XIII) et (XIV) sont susceptibles d'exister.

Afin d'avoir une vue d'ensemble des principaux résultats obtenus au cours des présentes recherches, j'ai indiqué sur le *tableau* ci-dessous, pour certaines des substances étudiées, les formes dont la présence a pu être nettement décelée par l'analyse spectrale, dans les conditions de solvant et de concentration données. Les formes colorées sont désignées comme dans le texte par : A, forme dont le spectre est semblable à celui de la fuchsone ; B, seconde forme ; B', troisième forme et C forme carbinolique incolore. Les flèches indiquent le sens dans lequel l'équilibre se déplace entre les formes présentes lorsque la dilution change.

On peut observer : 1° que les formes A et B' sont susceptibles d'apparaître l'une et l'autre en solution neutre et en milieu acide ; 2° que la variété B peut exister soit dans des solvant neutres, soit en présence d'acide ou d'alcali ; 3° que la forme B n'apparaît guère en milieu neutre que dans le cas des dérivés bromés, alors que B' existe surtout dans les solutions de dérivés non-bromés. Ceci montre l'importance que présente, pour l'existence des différentes formes, le nombre et la nature des atomes ou des radicaux fixés sur les noyaux aromatiques.

Pour ce qui est de la structure des formes A aucune difficulté ne se présente. Ces substances ayant en effet des absorptions tout à

|                                                             | Normalité                                                                                   | Solutions aqueuses                                                                               |                                                                                     |                                                                 | Solutions alcooliques                                                                              |                                                                                               |                                                                                               |
|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                             |                                                                                             | Neutre                                                                                           | CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H                                                  | CO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>                                 | Neutre                                                                                             | CH <sub>3</sub> .CO <sub>2</sub> H                                                            | ClH                                                                                           |
| Phénolsulfone-<br>phtaléine                                 | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$             | $\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \\ A \end{array} \right.$                                       | $\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \\ , \end{array} \right.$                          | $\left\{ \begin{array}{l} B \\ B \\ , \end{array} \right.$      | $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$           | $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$      | $\left\{ \begin{array}{l} B' \\ B' \\ , \end{array} \right.$                                  |
| Tétrabromo-<br>phénolsulfone-<br>phtaléine                  | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ \uparrow A + b \\ A + B \\ A + B \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ A + B \\ A + B \\ , \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ B \\ B \\ , \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \\ A \\ A \end{array} \right.$                                    | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ A \\ A \\ , \end{array} \right.$                               | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ \uparrow A + C \\ A + C \\ , \end{array} \right.$              |
| O-Crésolsulfone-<br>phtaléine                               | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$             | $\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \\ A \end{array} \right.$                                       | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ , \\ , \end{array} \right.$              | $\left\{ \begin{array}{l} B \\ B \\ , \end{array} \right.$      | $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$           | $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$      | $\left\{ \begin{array}{l} B' \\ B' \\ , \end{array} \right.$                                  |
| O-Dibromocrésolsulfone-<br>phtaléine                        | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ A \\ A \\ A \end{array} \right.$                      | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ A \\ A \\ , \end{array} \right.$         | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ B \\ B \\ , \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \\ A \\ A \end{array} \right.$                                    | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ A \\ A \\ , \end{array} \right.$                               | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ , \\ , \\ , \end{array} \right.$                               |
| Thymolsulfone-<br>phtaléine                                 | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ , \\ , \\ , \end{array} \right.$                      | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ , \\ , \\ , \end{array} \right.$         | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ B \\ B \\ , \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow A + B' \\ A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ \uparrow A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ B \\ B' \\ , \end{array} \right.$                              |
| Dibromothymolsulfone-<br>phtaléine                          | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ A \\ A \\ A \end{array} \right.$                      | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ , \\ , \\ , \end{array} \right.$         | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ B \\ B \\ , \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} A \\ A \\ A \\ A \end{array} \right.$                                    | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ A \\ A \\ , \end{array} \right.$                               | $\left\{ \begin{array}{l} , \\ \uparrow A + B' \\ A + B' \\ \downarrow A \end{array} \right.$ |
| Ester quinoïde<br>de la tétrabromo-<br>phénol-<br>phtaléine | $\left\{ \begin{array}{l} N/2.10^3 \\ N/2.10^3 \\ N/5.10^3 \end{array} \right.$             | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ , \\ , \end{array} \right.$                           | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Insol.} \\ , \\ , \end{array} \right.$              | $\left\{ \begin{array}{l} B \\ B \\ , \end{array} \right.$      | $\left\{ \begin{array}{l} \uparrow A + B \\ A + B \\ \downarrow B \end{array} \right.$             | $\left\{ \begin{array}{l} A + B \\ A + B \\ , \end{array} \right.$                            | $\left\{ \begin{array}{l} \text{Décol.} \\ , \\ , \end{array} \right.$                        |

fait semblables à celle de la fuchsone, compte tenu de la présence des substituants sur les noyaux aromatiques (voir les courbes d'absorption tracées sur les figures 1 et 4). Il semble donc tout à fait raisonnable de leur attribuer les formules structurales correspondant à celle de la fuchsone : soit la formule (XII) pour la benzaurine et ses dérivés, la formule (XIII) pour la phénolphtaléine et ses dérivés et enfin la structure (XIV) pour les sulfonephtaléines.

En ce qui regarde les formes B et B' de ces mêmes corps l'explication est moins aisée. On doit, me semble-t-il, écarter l'idée suivant laquelle la forme B serait un polymère de A. D'une part, en effet, l'absorption des solutions alcalines qui contiennent surtout cette forme varie très peu avec la dilution et, d'autre part, en milieu neutre, ce sont les solutions les plus diluées qui contiennent les plus fortes proportions de cette variété. Il n'est guère possible non plus d'envisager entre A et B une tautomérie dans le sens que l'on attribue ordinairement à ce mot, puisque la benzaurine, qui existe sous ces deux formes, ne peut présenter un tel phénomène. Il reste alors à envisager pour expliquer la différence d'absorption de ces deux formes soit une stéréoisomérisie d'un genre spécial (polymorphie) qui a été révélée par des mesures d'absorption pour certaines séries de substances (20), soit encore une interaction dans la molécule B entre des chromophores situés à proximité l'un de l'autre dans l'espace. On sait que de telles modifications de structure, que nos formules sont impuissantes

à représenter, peuvent parfois provoquer des changements importants, dans les propriétés spectrales des corps organiques.

Dans la première de ces hypothèses, la différence de structure entre les isomères proviendrait de ce que les angles que font entre elles les valences issues de certains atomes ne seraient pas les mêmes pour l'une et l'autre des formes. Ce phénomène peut s'expliquer si, par suite de l'attraction (ou de la répulsion) entre groupes fonctionnels fixés sur deux noyaux différents d'une même molécule, il se produit un rapprochement (ou un écartement) de ces noyaux entraînant ainsi une variation dans la valeur des angles valentiels de certains atomes, cette déformation des angles valentiels étant susceptible de provoquer une différence très importante de l'absorption, comme je l'ai montré dans de nombreux cas (21).

Il est également possible de concevoir, à la suite d'une déformation des angles valentiels, une disposition spatiale telle des noyaux aromatiques présents sur une molécule, que deux fonctions fixées sur deux noyaux différents viennent à proximité l'un de l'autre et qu'il se produise alors un phénomène d'halochromie analogue à celui que l'on observe dans le cas des quinhydrones.

A cela on peut objecter que les combinaisons du genre de la quinhydrone se dissocient aisément en présence d'acide ou par simple dilution, alors que la forme B existe en milieu acide et que l'équilibre se déplace en sa faveur lorsque la dilution augmente. Il est toutefois raisonnable de penser que de tels groupes halochromes, formés par réaction intramoléculaire entre fonctions présentes sur une même molécule sont plus stables.

Les hypothèses émises en ce qui concerne la structure de B sont valables pour tenter d'expliquer les propriétés spectrales de la forme B', dont l'absorption présente d'ailleurs une grande analogie avec celle de B.

Il y a toutefois lieu de remarquer que, contrairement à ce qui se passe pour la forme B, les proportions de cette forme diminuent quand on dilue les solutions dans lesquelles A et B sont présentes.

Les premières recherches faites en vue de préciser la nature de l'isomérisation de A, B et B' ont donné des résultats qui sont en accord avec l'hypothèse qui vient d'être exposée.

Observons que la fuchsone (pour laquelle on ne signale pas d'isomère) ne contient qu'un groupe fonctionnel. On peut admettre qu'aucune influence importante ne s'exerce à l'intérieur de la molécule entre les noyaux aromatiques. Comme les formes A ont une absorption analogue (et, par suite, une structure semblable) à celle de la fuchsone, il est à penser que, dans les molécules A, les fonctions n'exercent aucune interaction appréciable.

On doit écarter l'idée d'après laquelle l'existence de B et B' serait due à la présence des solvants. Les recherches entreprises avec M<sup>me</sup> Guilmart sur les spectres de diffusion de ces corps à l'état solide ont montré que B et B' existent à l'état cristallin (expériences inédites).

Par ailleurs, le fait seul que l'apparition de B et de B' est conditionnée en grande partie par le nombre et la nature des substituants

présents sur les noyaux, montre que l'existence de ces formes est liée aux interactions de ces substituants.

Enfin les premiers résultats, obtenus par l'analyse spectrale des éther-oxydes des benzaurines et des phtaléines, mettent en évidence que l'étherification des fonctions phénol a pour conséquence de supprimer dans presque tous les cas étudiées l'apparition des formes B et B' en milieu neutre.

Des mémoires détaillés paraîtront prochainement sur l'ensemble de ces recherches.

Je tiens à remercier bien chaleureusement M<sup>me</sup> Grumez, M. Martynoff et M<sup>lle</sup> Billet grâce à qui j'ai pu effectuer ces recherches.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. BABYER, *Ber.*, 1871, 4, 658.
- (2) A. BABYER, *Ber.*, 1879, 12, 642.
- (3) A. BERNTSEN, *Chem. Z.*, 1892, 16, 1956.
- (4) H. MEYER, *Monatsh. f. Chem.*, 1899, 20, 337.
- (5) A. BABYER, *Ber.*, 1905, 38, 569.
- (6) A. BABYER, *Lieb. Ann.*, 1907, 354, 152.
- (7) S. F. ACREB, *Am. Chem. Journ.*, 1908, 39, 528.
- (8) P. PFEIFFER, *Lieb. Ann.*, 1916, 412, 253.
- (9) A. TASMAN, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1927, 46, 653.
- (10) E. HJELT, *Chem. Z.*, 1894, p. 3.
- (11) W. OSTWALD, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 1894, p. 104.
- (12) J. WADDELL, *The Journ. of Physical Chem.*, 1898, 2, 171.
- (13) W. DILTNEY et R. WIZINGER, *J. prakt. Chem.*, 1928, 118, 321. — R. WIZINGER, *Organische Farbstoffe*, 1933, Berlin et Bonn.
- (14) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1911, 44, 1944.
- (15) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, 46, 70.
- (16) W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS et S. A. Mc NULTY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47, 2767; 1926, 48, 1994 — W. R. ORNDORFF, R. C. GIBBS, S. A. Mc NULTY et C. V. SHAPIRO, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 1545.
- (17) A. THIEL et R. DIEHL, *Sitzungsber. d. Ges. zur Beförderung d. gesamten Naturwissenschaften zu Marburg*, 1927, 62, 15, 472.
- (18) H. MOHLER, H. FORSTER et G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 654.
- (19) LIN CHE KIN, *Annales de Chimie*, 1940, 13, 375.
- (20) R. LUCAS, *Annales de Physique*, 1928, 9, 381.
- (21) M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, *Ball. Soc. Chim. France*, 1936, 1, 738. — M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, J. HOCH et M. MARTYNOFF, *Ibid.*, 1937, 2, 481. — M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS et J. HOCH, *Ibid.*, 1938, 5, 848, 987.

**N° 76. — Structure et absorption des colorants hydroxylés du triphénylméthane. II. Sur la soi-disant tautomérie du parahydroxytriphénylcarbinol; par M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS et M. MARTYNOFF.**

(7.6.1941.)

Le parahydroxytriphénylcarbinol (qui tire son importance du fait que, par déshydratation, il donne la fuchsone, corps dont dérivent les aurines et les phtaléines) est décrit comme existant sous deux formes



l'une incolore, l'autre jaune et comme donnant par chauffage à 90° un corps jaune-orangé. Plusieurs formules ont été proposées pour représenter les produits colorés; en particulier d'après Anderson et Gomberg les deux variétés de carbinol seraient tautomères, la forme colorée ayant la structure d'une hydroxyquinone. Selon Baeyer le corps jaune orangé, obtenu en chauffant le carbinol à 90°, serait une quinhydrone.

L'étude spectrale de ces corps colorés permet d'écarter toutes les hypothèses émises concernant leur structure. Les spectres de leurs solutions sont ceux d'un mélange de fuchsone et de carbinol incolore. Leurs spectres de diffusion à l'état cristallin sont également constitués par la superposition des spectres de la fuchsone et du carbinol incolore. On est ainsi conduit à admettre que les deux variétés de carbinol ne sont pas tautomères et que les *produits colorés sont constitués par des associations moléculaires de fuchsone et de carbinol incolore en diverses proportions.*

Dans le précédent mémoire (1), j'ai exposé les raisons qui ont conduit l'un de nous à entreprendre l'étude spectrale des colorants hydroxylés dérivés du triphénylméthane.

Afin d'établir la structure des colorants d'une série donnée d'après leurs spectres d'absorption, il est nécessaire, étant donnée la complexité des molécules de ces corps, d'étudier tout d'abord l'absorption du composé possédant le squelette carboné le plus complet dont dérivent tous les colorants de cette série. Ceci fait, on détermine ensuite la variation d'absorption qui se produit lorsqu'on introduit successivement dans ce composé chacun des chromophores dont on admet la présence dans le colorant le plus simple de la série. Il est par ailleurs important d'étudier chacune des substances intermédiaires ainsi obtenues et en particulier de rechercher si elles sont susceptibles de subir des transformations intramoléculaires.

Lorsque l'on est amené à envisager pour l'une de ces substances l'existence de plusieurs formes transformables l'une et l'autre réversiblement, on réalise, autant que possible, la synthèse de molécules qui, tout en ayant des structures semblables à chacune de ces formes, (et par suite possédant des spectres voisins), ne puissent s'isomériser. En comparant les spectres de ces différents corps avec celui de la substance étudiée, on peut connaître la structure des termes intermédiaires ainsi que celle du colorant le plus simple de la série et par suite, du même coup, la structure de tous les colorants qui en dérivent ainsi que leurs possibilités de métamorphose.

Le triphénylméthane est le corps possédant le squelette carboné le plus complet dont dérivent les aurines et les phtaléines. Quand on passe du triphénylméthane au triphénylcarbinol, la variation d'absorption est peu importante, la substitution ayant lieu sur le carbone méthanique; il se produit seulement un léger effet hypsochrome et une faible diminution de l'intensité d'absorption, comme on peut le voir sur la fig. 1 qui contient les courbes des solutions alcooliques du triphénylméthane (courbe 1) et du triphénylcarbinol (courbe 2).

L'introduction d'une fonction phénol, en para vis-à-vis du carbone central, provoque une variation d'absorption normale, comme celle

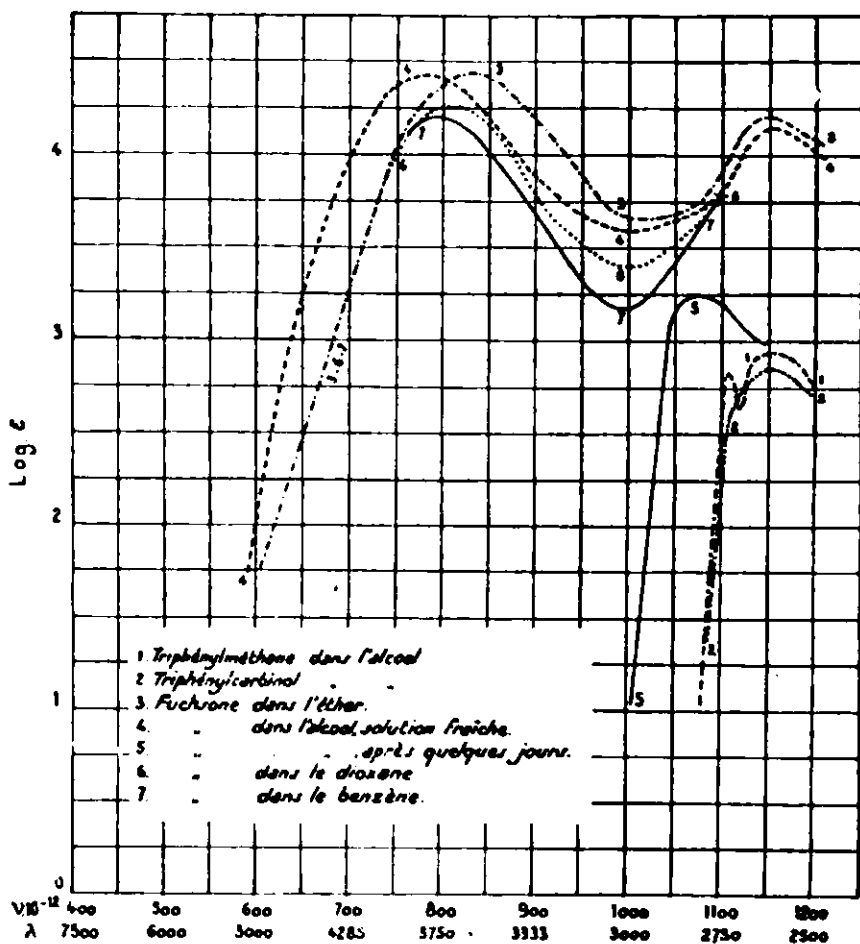
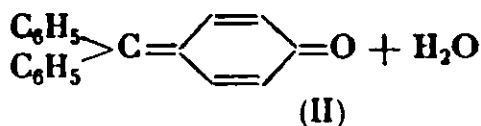
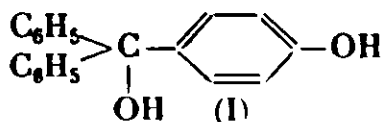


Fig 1

qui se produit quand on passe du toluène au paracrésol. L'absorption est déplacée vers le visible et son intensité est augmentée sans que la forme des bandes se trouve profondément changée (comparer la courbe du triphénylcarbinol, fig. 1, courbe 2, à celle du *p*-méthoxytriphénylcarbinol, dont le spectre est très voisin de celui du *p*-hydroxytriphénylcarbinol et qui possède l'avantage de pouvoir être obtenu très pur, fig. 3, courbe 5.

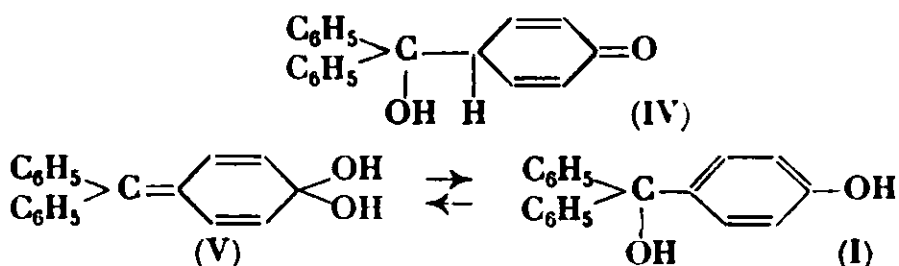
Si les formules par lesquelles on représente le triphénylméthane et le triphénylcarbinol n'ont pas été discutées, les structures que l'on doit attribuer aux produits de transformation du *p*-hydroxytriphénylcarbinol (I) ont donné lieu à diverses recherches, sans que ces structures aient été solidement établies. Ce carbinol tire son importance du fait que, par déshydratation, il donne naissance à la fuchsone (II), corps coloré le plus simple dont dérivent les colorants hydroxylés du triphénylméthane (2) (3).





quantités équimoléculaires (5) (2) (6). Le même composé peut être obtenu en mélangeant des solutions benzéniques de carbinol et de fuchsone et en ajoutant de la ligroïne (2). En solution dans divers solvants, cette substance se dissocie en ses composants (2) (6).

En ce qui concerne les structures des deux variétés de carbinol, il a été généralement admis que la forme incolore possède la formule (I). Cette structure est confirmée par l'analyse spectrale. Le spectre ultra-violet de ce carbinol est en effet tout à fait semblable à celui de son éther-oxyde (III) qui, lui, ne peut s'isomériser (voir la fig. 3 qui contient la courbe du *p*-hydroxytriphenylcarbinol incolore (courbe 4) et celle du *p*-méthoxytriphenylcarbinol (courbe 5) dans l'éther, et la fig. 4 sur laquelle sont tracées les courbes de ces mêmes substances en solution dans l'alcool (courbes 3 et 4)).



D'après Auwers et Schröter (3) le « carbinol coloré » serait un hydrate  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_2 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$ . Selon Bistrzycki et Herbst (6) ce carbinol pourrait avoir la formule quinoïde (IV), mais ces auteurs n'invoquent aucun argument spécial pour appuyer leur hypothèse. Gomberg (4) propose la structure (V) pour représenter la forme colorée du carbinol.

Anderson avec Gomberg (7) puis avec Geiger (8) mesurèrent quantitativement l'absorption de quelques *p*-hydroxytriarylcari-  
nols et constatèrent que la plupart de ces composés peuvent prendre les deux formes : incolore et colorée.

Ils admettent que les deux variétés d'un même carbinol sont *tautomères* la variété incolore possédant la formule (I) et le « carbinol jaune » la structure de la quinone hydroxylée (V). Ces savants écartent l'idée que cette forme colorée puisse être constituée par un mélange de fuchsone et de carbinol incolore, comme on serait tenté de le supposer d'après son spectre d'absorption. Ils donnent à l'appui de leur opinion les raisons suivantes : en appliquant la loi de Beer on trouve que l'intensité d'absorption de la bande d'absorption la plus proche du visible du carbinol coloré (en admettant qu'il soit formé d'un mélange de fuchsone et de carbinol) correspondrait à 3,17 0/0 de fuchsone et 93,83 0/0 de carbinol incolore. Or si l'on forme un tel mélange on constate que si son spectre ressemble à celui du carbinol coloré, son point de fusion est un peu plus faible. De plus un tel mélange se déshydrate plus lentement que le carbinol coloré pour donner la fuchsone.

Les recherches que nous avons effectuées ont porté sur l'absorption des solutions fraîchement préparées (dans divers solvants et à des concentrations variées) de la fuchsone, des deux variétés de parahydroxytriphenylcarbinol obtenues selon Gomberg, du para-



carbinol, confirment ceux d'Anderson et de Gomberg. Toutefois les conclusions que nous avons été conduits à émettre, d'après l'ensemble de nos recherches, sont très différentes de celles que ces savants ont énoncées.

Il a été en effet constaté que les spectres de l'une et de l'autre des variétés de carbinol en solution soit dans l'éther sec, soit dans le benzène, soit dans l'alcool, soit encore dans l'acide acétique correspondent à ceux d'un mélange de deux corps. L'absorption de l'un des deux est tout à fait semblable à celle du *p*-méthoxytriphénylcarbinol comme il apparaît sur la fig. 3 sur laquelle se trouvent tracées les courbes des solutions éthérées du carbinol coloré (courbe 3), celle de la variété incolore (courbe 4) et celle du *p*-méthoxytriphénylcarbinol (courbe 5), et sur la fig. 4 qui contient les courbes des solutions alcooliques du carbinol coloré (courbe 2), du carbinol incolore (courbe 3) et du *p*-méthoxytriphénylcarbinol (courbe 4). On est ainsi conduit à attribuer à ce corps la constitution du carbinol (I).

Le spectre de l'autre corps est formé par une large bande située en partie dans le visible. Cette bande coïncide rigoureusement comme forme et comme position du maximum d'absorption, avec celle de la fuchsone, les mesures étant faites dans un même solvant. Les principaux résultats obtenus se trouvent résumés sur les figures 2, 3 et 4. Sur la fig. 3 sont réunies les courbes des solutions éthérées de la fuchsone (courbe 1), du carbinol coloré (courbe 3) et celle du carbinol incolore (courbe 4). La fig. 4 contient les courbes des solutions alcooliques de ces mêmes composés. Enfin sur la fig. 2 se trouvent groupées les courbes du carbinol coloré dans l'éther anhydre (courbe 1), dans l'alcool (courbe 2), dans le benzène (courbe 3), dans l'acide acétique (courbe 4) et celle de la forme incolore dans NaOH alcoolique à 50/0 (courbe 5).

Les solutions alcooliques et éthérées de la variété incolore du carbinol ne contiennent qu'une très faible quantité de fuchsone (voir fig. 4, courbe 3 et fig. 3, courbe 4).

L'absorption du corps jaune-orangé, obtenu en chauffant le carbinol à 90°, n'avait semble-t-il jamais été étudiée. Nous avons constaté que, dans les mêmes conditions de solvant et de dilution, le spectre de ce composé est identique à celui de la fuchsone sauf en ce qui regarde l'intensité d'absorption. Les coefficients d'absorption du corps jaune-orangé sont inférieurs à ceux de la fuchsone et cette différence d'intensité d'absorption correspond sensiblement à une concentration moitié moindre de fuchsone dans la solution du corps jaune-orangé. Comme, d'après son analyse, ce composé est constitué par une molécule de carbinol et une molécule de fuchsone on doit admettre que, en solution, il se trouve entièrement dissocié en ses éléments. Les courbes des solutions éthérées de la fuchsone (courbe 1) et du corps jaune-orangé (courbe 2) se trouvent sur la fig. 3, celles de ces mêmes substances dans l'alcool sont tracées sur la fig. 4 (courbes 1 et 5).

*En résumé.* — Les spectres d'absorption des solutions fraîchement préparées des deux variétés de *p*-hydroxytriphénylcarbinol dans tous les solvants utilisés (éther, alcool, benzène, chloroforme, acide

acétique) ne correspondent pas à la présence de deux corps tautomères, comme le croyaient Anderson et Gomberg, mais plutôt à celle d'un mélange de fuchsone (II) et de carbinol (I).

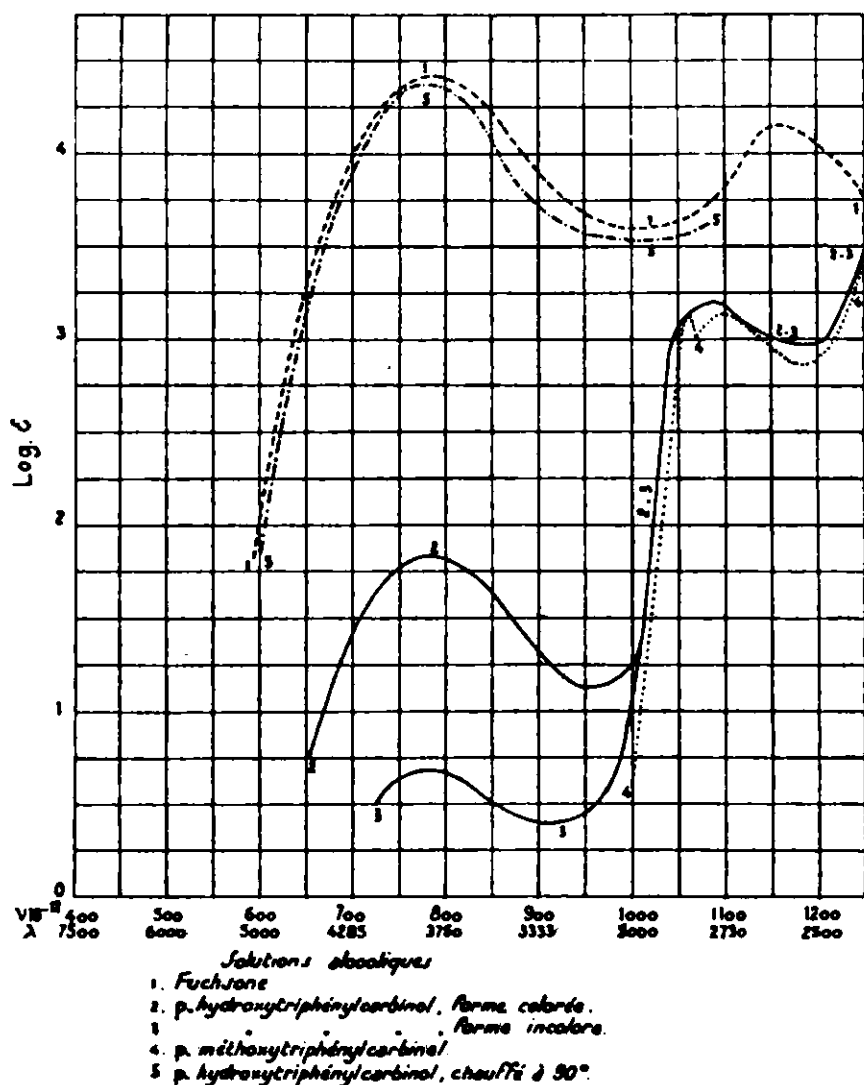


Fig. 4

L'analyse spectrale du carbinol coloré permet donc également d'écarter la constitution quinoïde (IV) proposée par Bistrzycki et Herbst pour représenter ce composé.

Le corps jaune-orangé, obtenu en chauffant le carbinol à 90° et auquel Bayer et Villiger (2) ont attribué la structure d'une quinhydrone se trouve également, en solution fraîchement préparée, dissocié en fuchsone et carbinol. La présence de ce dernier corps ne peut toutefois être mise en évidence, comme dans le cas du carbinol coloré, car son spectre est masqué par celui de la fuchsone qui se trouve en quantité importante dans la solution.

Etant ainsi établi que, en solution, les dérivés colorés du para-hydroxytriphenylcarbinol sont constitués par un mélange de fuchsone et de carbinol, il reste à examiner quelles sont les structures qui peuvent être attribuées à ces dérivés colorés lorsqu'ils sont à l'état solide. Les savants qui ont proposé des formules pour représenter

ces composés se sont surtout appuyés, pour justifier leurs hypothèses, sur des résultats d'analyses, sur les températures de fusion et sur les spectres d'absorption. Il est à remarquer que les propriétés chimiques des deux variétés de carbinol sont sensiblement les mêmes, sauf toutefois pour les vitesses avec lesquelles ils se déshydratent.

A l'état cristallisé, le carbinol coloré est *jaune*; le corps obtenu en chauffant le carbinol à 90° est *jaune-orangé* et la fuchsone est *jaune-brun*.

L'analyse du corps jaune-orangé correspond à la combinaison de deux molécules de carbinol avec élimination d'une molécule d'eau ou bien encore à l'association d'une molécule de fuchsone avec une molécule de carbinol. Baeyer a attribué à cette combinaison la structure d'une quinquhydrone. Or d'après ce que l'on sait des quinquhydrones, leur coloration est beaucoup plus intense que celles de leurs composants, ce qui n'est pas le cas ici.

Enfin le spectre de diffusion de ce corps à l'état solide étudié par M<sup>me</sup> Guilmart (expérience inédite) est identique à celui de la fuchsone, en ce qui concerne la partie visible du spectre. On est ainsi conduit à attribuer à ce corps jaune-orangé la constitution d'une molécule de fuchsone cristallisant avec une molécule de carbinol. Ceci est tout à fait en accord avec sa formule brute, les spectres d'absorption de ses solutions, son spectre de diffusion à l'état solide et, comme nous allons le voir, avec son point de fusion.

En ce qui concerne le carbinol coloré, les résultats de son analyse sont assez différents suivant les auteurs, ce que Bistrzycki et Herbst (6) expliquent par la difficulté avec laquelle ce corps brûle.

L'épreuve des points de fusion invoquée (7) pour attribuer au carbinol coloré une constitution définie n'a ici aucune valeur. Pour s'en rendre compte il suffit de citer les résultats que nous avons obtenus en prenant le point de fusion instantané, au bloc Maquenne, de mélanges en quantités variables de corps jaune-orangé, de carbinol incolore et de fuchsone. (Les proportions dans lesquelles ces mélanges ont été faits sont approximatives).

Les produits étudiés avaient les constantes : fuchsone P. F. 167°; carbinol incolore P. F. 165°; carbinol coloré P. F. 144°; corps jaune-orangé P. F. 144°. Les points de fusion des mélanges ont été les suivants :

|   |                      |      |                              |                |
|---|----------------------|------|------------------------------|----------------|
| 1 | partie de fuchsone   | + 1  | partie de corps jaune orangé | P. F. 144°     |
| 1 | — carbinol incolore  | + 1  | — carbinol coloré            | P. F. 160°     |
| 1 | — corps jaune orangé | + 1  | — carbinol coloré            | P. F. 144°     |
| 1 | — fuchsone           | + 1  | — carbinol incolore          | P. F. 144-147° |
| 1 | — fuchsone           | + 2  | — carbinol incolore          | P. F. 141°     |
| 1 | — fuchsone           | + 3  | — carbinol incolore          | P. F. 143°     |
| 1 | — fuchsone           | + 5  | — carbinol incolore          | P. F. 149°     |
| 1 | — fuchsone           | + 10 | — carbinol incolore          | P. F. 151-153° |

Ajoutons enfin que les spectres de diffusion du carbinol coloré à l'état solide est uniquement constitué par la superposition du spectre de la fuchsone (en petite quantité) est de celui du carbinol incolore (expériences inédites de l'un de nous avec M<sup>me</sup> Guilmart).

*En conclusion.* — Les résultats obtenus par l'analyse spectrale



du parahydroxytriphenylcarbinol, de ses dérivés colorés (« carbinol coloré », corps obtenu en chauffant le carbinol à 90°) et de la finchsonne permettent d'écarter les hypothèses d'Auwers et Schröter, de Bistrzycki et Herbst, de Baeyer et Villiger concernant les structures du « carbinol coloré » et du corps jaune-orangé. On doit également abandonner la conception d'Anderson et Gomberg, d'après laquelle le carbinol incolore et le carbinol coloré seraient deux substances tautomères ayant l'une la forme carbinol et l'autre la structure d'une hydroxyquinone.

### BIBLIOGRAPHIE

- (1) M<sup>me</sup> P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 11-12, 865.
- (2) A. BAEYER et V. VILLIGER, *Ber.*, 1903, 36, 2774.
- (3) K. AUWERS et O. SCHRÖTER, *Ber.*, 1903, 36, 3236.
- (4) M. GOMBERG, *Amer. Chem. Soc.*, 1917, 35, 1037.
- (5) A. BISTRZYCKI et C. HERBST, *Ber.*, 1901, 34, 3073.
- (6) A. BISTRZYCKI et C. HERBST, *Ber.*, 1903, 36, 3565.
- (7) L. C. ANDERSON et M. GOMBERG, *Amer. Chem. Soc.*, 1928, 50, 208.
- (8) L. C. ANDERSON et M. B. GEIGER, *Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 3058.

(Laboratoire de Chimie Organique de la Sorbonne.)

### N° 77. — Isomérisation et polymérisation du pinène par les terres activées; par G. DUPONT, R. DULOU, G. THUET.

(9.5.1941.)

L'action d'une terre activée de façon particulière (terre de Houdan) sur le pinène conduit à une proportion de camphène qui, dans certaines conditions, peut dépasser 45 0/0 et à la formation de polymères (25 0/0) liquides et solides utilisables par l'industrie.

### Introduction

L'étude de l'isomérisation et de la polymérisation du pinène par différents catalyseurs (terres, charbon actif) a déjà été entreprise par différents chercheurs.

Mulcey (1) faisait passer de la vapeur de pinène sur de l'alumine. Les produits obtenus s'identifient parfaitement avec les pyronènes découverts ultérieurement par G. Dupont et R. Dulou (2).

Kiwaka (3) signale le rôle catalytique de l'argile japonaise dans les isomérisations du pinène par l'acide acétique.

Gourvitch (4) par chauffage du pinène en présence de terre à

- (1) MULCEY, *Bull. Inst. du Pin*, 1931.
- (2) G. DUPONT et R. DULOU, *C. R.* 201, 1935, p. 219.
- (3) KIWAKA, *Soc., Chim., I. Japon*, 1936, 39, 392.
- (4) GOURVITCH, *C. B. I.*, 1928, p. 1530; *Z. Phys. Chim.*, 107, 235.

foulon obtient des polymères du pinène et des carbures dont il attribue la formation à la démolition des polymères précédents.

Venable (5) reprenant cette étude, considère les polymères comme des dérivés du dipentène et du terpinène et les carbures comme du cymène. Il note l'absence de camphène.

Nous avons repris l'étude de l'action des terres dans le but d'en déduire une préparation industrielle du *camphène*, du *cymène* et des *polymères* solides, éventuellement utilisables soit comme matières plastiques soit comme isolants.

Ce travail comporte :

- a) la préparation et l'étude de l'activité du catalyseur.
- b) le choix d'une méthode de dosage des différents produits d'isomérisation et de polymérisation.
- c) l'étude des différents facteurs de la réaction et des conditions optima à réaliser pour obtenir un bon rendement en camphène et en polymères.
- d) bilan de la réaction.
- e) effet des diluants.

#### A) — Préparation et activité du catalyseur.

Le catalyseur que nous avons utilisé est soit de la terre à foulon du commerce, soit une argile provenant de la région de Houdan, déshydratée, broyée et activée par le procédé suivant :

a) *activation par l'hydrogène à 300-400°* (6). — La terre, subit une activation par chauffage progressif jusqu'à une température de 400°, sous courant d'hydrogène dans un tube chauffé électriquement. La vapeur d'eau est entraînée par le courant gazeux et le pouvoir adsorbant de cette terre subit un accroissement étudié ci-dessous.

Nous avons repéré cette activité par le pouvoir adsorbant vis-à-vis d'un colorant soluble dans l'éther de pétrole (milieu anhydre) pensant que la propriété isomérisante et polymérisante était *parallèle* à la propriété décolorante, ce qui d'ailleurs n'est pas toujours vérifié.

b) *technique de la mesure de l'activité décolorante*. — Le colorant soluble employé en solution dans l'éther de pétrole est l'azobenzène.

Solutions nécessaires :

S<sub>1</sub> — solution de 4 g d'azobenzène par litre d'éther de pétrole.

S<sub>2</sub> — solution obtenue en diluant 20 fois S<sub>1</sub> (liquide étalon).

10 g de terre sont agités 10 min avec 50 cm<sup>3</sup> de S<sub>1</sub>. Le liquide résultant est comparé au colorimètre avec le liquide étalon S<sub>2</sub>.

Nous posons :

$$P = \frac{H}{H_2} \times 20$$

(5) VENABLE, *Chem., Soc.*, 1924, p. 728.

(6) B. F. du Centre Nat. de la Rech. Scient.

$P$  = pouvoir adsorbant :  $H_1 = 30$  cm, hauteur de la colonne du liquide traité,  $H_2$  = hauteur de la colonne équivalente de liquide  $L_2$ .

$P$  est l'inverse du rapport des concentrations initiales et finales, en admettant, que le pouvoir adsorbant soit proportionnel à ces concentrations.

TABLEAU I.

Tableau des variations d'activité de la terre avec les conditions de chauffage dans un courant d'hydrogène.

| Variété de terre | Température finale | Temps de chauffage nécessaire pour atteindre la température finale | Temps de chauffage à la température finale | Activité |
|------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------|
| Argile d'Houdan. |                    | non activée                                                        |                                            | 2        |
| id.              | 260°               | 50 minutes                                                         | 20 minutes                                 | 26       |
| id.              | 350°               | 65 —                                                               | 20 —                                       | 66       |
| id.              | 380°               | 65 —                                                               | 65 —                                       | 24       |
| id.              | 330°               | 120 —                                                              | 10 —                                       | 20       |
| id.              | 350°               | 120 —                                                              | 30 —                                       | 18       |
| id.              | 360°               | 45 —                                                               | 10 —                                       | 70       |
| id.              |                    | activée chimiquement                                               |                                            | 40       |

Les conditions optima d'activation sont :

Une température finale voisine de 375°.

Une obtention rapide de cette température.

Une durée de chauffage à la température finale voisine de 10 m.

L'activité de ces terres, à l'abri de l'humidité varie peu dans l'espace d'une semaine.

#### B) — Analyse des produits de la réaction.

Le pinène utilisé est sauf indication contraire, du pinène  $\alpha$  d'Alep. Avant l'emploi le pinène était entraîné à la vapeur d'eau, puis séché sur  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  anhydre.

Le pinène, placé dans un ballon muni d'un agitateur puissant et d'un réfrigérant à reflux, est porté à 110° et additionné de 10 à 150/0 de terre activée. La réaction peut devenir tumultueuse et parfois doit être modérée.

Les produits principaux isolés dans une opération se rangent ainsi :

|            |       |          |                     |
|------------|-------|----------|---------------------|
| Fraction 1 | Eb. : | 156-158° | camphène + pinène   |
| Fraction 2 | Eb. : | 172-180° | cymène + limonène   |
| Fraction 3 | Eb. : | > 180°   | dimère et polymères |

L'analyse des produits de la réaction se ramène donc à celle de mélanges binaires.

*Dosage du camphène.* — Nous avons d'abord utilisé la méthode classique de Bertram et Walbaum (7) : 100 parties du mélange à doser sont chauffées pendant 2 heures à 60° avec 250 parties d'acide acétique cristallisable et 10 parties d'acide sulfurique à 50 0/0.

(7) BERTRAM et WALBAUM, *J. Prakt. ch.* 1894, 2<sup>e</sup> série, 49, p. 1.

Dans ces conditions le camphène est transformé en acétate d'isobornyle; par détermination de l'indice de saponification de cet acétate, on détermine la teneur en camphène du mélange primitif.

Déjà cette méthode est imparfaite pour le camphène *seul* ainsi que l'ont montré Brus et Vebra (8) et nous avons vérifié qu'en présence de pinène seul, le réactif donne également de l'acétate d'isobornyle et de terpényle (20 0/0 du pinène sont transformés).

Voici en effet les résultats obtenus :

1° avec un mélange de pinène et de camphène.

2° avec un mélange de pinène, de camphène et d'un solvant (xylène) neutre vis-à-vis du réactif.

TABLEAU II.

| Essai | Pinène | Camphène | Xylène | Acétate d'isobornyle |        |
|-------|--------|----------|--------|----------------------|--------|
|       |        |          |        | Calculé *            | Trouvé |
| 1     | 100 %. |          |        | 0                    | 21     |
| 2     | 70     | 30       |        | 41,8                 | 39,5   |
| 3     | 50     | 50       |        | 56                   | 55     |
| 4     | 40     | 40       | 20     | 44,8                 | 44,5   |
| 5     | 30     | 50       | 20     | 52                   | 51     |

Il en résulte que la méthode de Bertram et Walbaum, qui rappelle le a été introduite par ses auteurs pour l'identification du camphène et non pour son dosage, permet l'estimation du camphène dans un mélange si la proportion de ce dernier est supérieure à 50 0/0 de la somme des poids du pinène et du camphène contenus dans ce mélange.

L'erreur de dosage est, dans ce cas, inférieure à 5 0/0 du poids du camphène.

A l'aide d'une correction appropriée, on peut déduire approximativement la teneur en camphène si sa proportion est comprise entre 25 et 50 0/0.

Pour les mélanges contenant moins de 25 0/0 en camphène ou plus de 35 0/0 nous avons utilisé le diagramme de fusion du mélange binaire camphène + pinène (9). La température de fusion permet l'estimation du pourcentage de camphène.

Nous avons également essayé de doser le camphène à l'aide de l'indice thermosulfurique; nous pensons revenir ultérieurement sur ce dosage.

*Dosage du cymène et du limonène.* — L'acide sulfurique à 80 0/0 polymérise le limonène et n'attaque pas le cymène. Un entraînement à la vapeur d'eau permet d'isoler le cymène souillé de 10 0/0 de menthane.

### C. — Influence des facteurs de la réaction.

Nous avons étudié les rendements en camphène et en polymères en considérant comme facteurs de la réaction :

a) l'activité du catalyseur ;

(\*) En supposant que le camphène seul réagit.

(8) BRUS et VEBRA, *Bull. Inst. du Pin*, 1936, p. 63.

(9) DARMOTS, *Ann. Phys. Chim.*, 1911, 22, p. 534..

b) la proportion de catalyseur;

c) la durée de la réaction ;

Nous avons précisé les rendements en faisant varier successivement chaque facteur et en fixant arbitrairement les deux autres.

1°) *Activité du catalyseur.* — Les résultats suivants ont été obtenus avec le pinène d'Alep et le pinène de Bordeaux et 10 0/0 de catalyseur après un séjour de 1 h 30 à la température de 110°

TABLEAU III.

| Pinène d'Alep                                                  |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------|------|------|------|
| Activité du catalyseur                                         | 28   | 60   | 120  |
| Camphène 0/0.....                                              | 11   | 27   | 27   |
| Polymères 0/0.....                                             | 10   | 23   | 32   |
| Pinènes + carbures terpéniques<br>autres que le camphène ..... | 47,5 | 36,5 | 30,5 |
| Perte 0/0.....                                                 | 8    | 13   | 10   |

De l'examen du tableau il résulte que le rendement en camphène est en polymères n'augmente plus à partir d'une certaine activité (notée à 60 environ).

2°) *Influence de la proportion de catalyseur.* — Activité du catalyseur: 120. Temps de chauffage 1 h. 30.

Les proportions de catalyseur vont de 3 à 10 0/0.

TABLEAU IV.

| Pinène de Bordeaux                  |                               |       |       |        |
|-------------------------------------|-------------------------------|-------|-------|--------|
| Activité du catalyseur 120          | Chauff. 1 h. 30 à l'éb. douce |       |       |        |
| 0/0 de catalyseur                   | 3 0/0                         | 4 0/0 | 6 0/0 | 10 0/0 |
| Camphène 0/0....                    | 26                            | 32    | 30,5  | 28,5   |
| Polymères 0/0....                   | 1                             | 3     | 10    | 33     |
| Pinène + cymène<br>+ divers 0/0.... | 60                            | 34    | 54    | 32     |

Les résultats indiquent que si l'on désire du camphène et des polymères en proportion à peu près équivalentes la teneur optimum en catalyseur est de l'ordre de 10 0/0 mais que le rendement en camphène est maximum pour 4 0/0.

3°) *Influence de la durée de la réaction.* — En se plaçant dans les conditions optima des expériences précédentes (quantité de catalyseur: 10 0/0) la durée de réaction influe sur les rendements de la façon suivante :

TABLEAU V.

|                                      | Essai 1                               |         | Essai 2                               |          | Essai 3                                |            |
|--------------------------------------|---------------------------------------|---------|---------------------------------------|----------|----------------------------------------|------------|
| Durée du chauffage..                 | 1 heure                               | 1 h. 30 | 0 h. 40 m.                            | 3 heures | 25 m.                                  | 1 h. 30 m. |
| Camphène 0/0.....                    | 30,5                                  | 34,5    | 30                                    | 25,5     | 29                                     | 28,5       |
| Polymères.....                       | 7                                     | 10      | 7                                     | 35,5     | 6                                      | 33         |
| Pinène + Cymène +<br>divers 0/0..... | 53,5                                  | 48,5    | 56                                    | 33       | 59                                     | 32         |
| Pertes 0/0.....                      | 8                                     | 5       | 7                                     | 6,5      | 6                                      | 6,5        |
|                                      | Activité 38 (10 0/0<br>de catalyseur) |         | Activité 60<br>(10 0/0 de catalyseur) |          | Activité 120<br>(10 0/0 de catalyseur) |            |

L'examen de ce tableau montre que la quantité de polymères croît avec la durée de la réaction ; tandis que celle du camphène passe par un maximum ; nous allons voir que ce résultat s'explique par le fait qu'une partie du camphène se polymérise.

*Action de la terre activée sur le camphène.*

100 g de camphène sont chauffés pendant 2 heures à douce ébullition en présence de 10 g de terre. On obtient 30 g de polymères (25 g de dimères, 5 g de trimères) ; on récupère 70 g de camphène n'ayant pas réagi.

De même le limonène, donne des polymères et des carbures (cymène et menthane).

*Influence de la nature du catalyseur.* La proportion relative de camphène et de polymères dépend également de la nature et du mode d'activation de la terre, c'est ainsi qu'une terre activée Rhône-Poulenc, activée vraisemblablement par lavage acide, donne des résultats différents des précédents.

700 g de pinène de Bordeaux traités par 84 g de terre à foulon introduite en une seule fois à chaud, produit une violente réaction difficile à maîtriser.

On recueille 410 g de polymères (59 0/0.)

290 g des carbures (41 0/0.)

Le pouvoir rotatoire des carbures est nul.

Après dosage suivant Bertram et Walbaum, on peut établir le bilan suivant :

|                      |        |
|----------------------|--------|
| Polymères.....       | 59 0/0 |
| Camphène.....        | 22 0/0 |
| Cymène + menthane    | 14 0/0 |
| Divers et pertes.... | 5 0/0  |

*Essai d'obtention directe d'acétate d'isobornyle.* — Dans le but d'éviter la diminution du rendement en camphène par polymérisation durant la réaction, nous avons envisagé de le bloquer au fur et à mesure de sa formation en le combinant à l'acide acétique.

Du pinène, de l'acide acétique et de la terre à foulon sont dans ce but agités à l'ébullition dans un ballon.

Dans ces conditions la proportion de polymères est fortement abaissée mais celle de camphène l'est également :

|                                          |           |                         |
|------------------------------------------|-----------|-------------------------|
| Polymères.....                           | 5 0/0     |                         |
| Limonène + Cymène.....                   | 36 0/0    |                         |
| Terpinène + camphène libres et combinés. | 31 0/0... | dont 50 0/0 de camphène |
| Pinène inattaqué.....                    | 28 0/0    |                         |
|                                          | <hr/>     |                         |
|                                          | 100 0/0   |                         |

L'isomérisation en camphène se complique d'une formation, de terpinène et le but cherché n'est pas atteint.

D) — *Effet de la dilution.*

La réaction d'isomérisation du pinène en camphène étant une réaction monomoléculaire, la vitesse de réaction doit être proportionnelle à la concentration tandis que la formation de polymères étant au moins dimoléculaire la vitesse doit être proportion-

nelle au carré de la concentration ; il y avait donc lieu de penser qu'une dilution plus forte permettrait d'améliorer les rendements en camphène. Le xylène nous a donné de bons résultats, mais nous avons obtenu des pourcentages plus intéressants en employant comme diluant le polymère lui-même. Il semble en effet dans ce cas que le limonène formé réagisse sur le dimère liquide pour donner du trimère solide.

Un premier traitement donne un bon rendement en camphène et par rectification on sépare le camphène du limonène. Ce dernier est de nouveau traité. Finalement le bilan s'établit ainsi :

|         |                    |                                                     |
|---------|--------------------|-----------------------------------------------------|
| Bilan : | Camphène.....      | 45 à 47 0/0                                         |
|         | Cymène.....        | 13 à 15 0/0                                         |
|         | Polymères.....     | 25 0/0 (50 0/0 en trimères et polymères supérieurs) |
|         | Divers et pertes.. | 5 à 6 0/0                                           |

**Conclusion.** — Le pinène subit en présence des terres actives et particulièrement de l'argile de Houdan, trois séries de transformations :

- 1° Une isomérisation en camphène.
- 2° Une isomérisation en limonène compliquée d'une transformation en cymène et menthane.
- 3° Une polymérisation conduisant à des dimères liquides et des trimères solides.

La première et la dernière de ces réactions présentent un assez gros intérêt pratique : le camphène parce qu'il permet le passage au camphre, les polymères et particulièrement les solides parce qu'ils ont des utilisations variées comme résines synthétiques.

L'étude qui précède montre que l'on obtiendra un rendement maximum en produits utiles en opérant la transformation du pinène en présence de dimères provenant d'une opération précédente. On obtient en effet dans ce cas, d'une part une proportion élevée de camphène, d'autre part la formation abondante de polymères solides. Ce résultat paraît présenter un assez gros intérêt pratique.

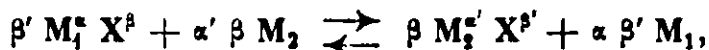
**N° 78. — Équilibres aux températures élevées dans les déplacements de métaux au sein des solutions d'oxydes et de sels fondus. Cas des alliages thallium-plomb fondus en équilibre avec les oxydes, silicates ou borates fondus de thallium et de plomb ; par Marc FOËX.**

(24.5.1941.)

L'auteur étudie l'équilibre  $\text{Pb}^{++} + 2 \text{Tl} \rightleftharpoons 2 \text{Tl}^+ + \text{Pb}$  dans différents systèmes formant deux phases liquides : la phase supérieure constituée par une solution d'oxydes ou sels fondus, la phase inférieure par un alliage thallium-plomb. L'influence de la température ou de la composition sur l'équilibre a été examinée dans divers systèmes :  $\text{SiO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{PbO}/\text{Tl}, \text{Pb}$  ;  $\text{SiO}_2, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{PbO}, \text{Na}_2\text{O}/\text{TL Pb}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{PbO}/\text{Tl}, \text{Pb}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3, \text{Ti}_2\text{O}_3, \text{PbO}/\text{TL Pb}$ .

La composition de l'alliage en équilibre avec la solution d'oxydes ou sels fondus est en particulier très fortement influencée par les proportions de silice ou d'anhydride borique contenues dans cette dernière. Lorsque la teneur en anhydride borique augmente de 0 à 220 molécules (pour 25  $\text{Ti}_2\text{O}_3 \cdot 75 \text{PbO}$ ) le rapport  $\frac{\text{thallium}}{\text{plomb}}$  dans l'alliage devient environ 130 fois plus petit (87,8 0/0 de thallium dans un cas, 5,0 0/0 dans l'autre). L'addition de silice influe moins sur l'équilibre que l'addition d'anhydride borique, l'alumine n'a que peu d'influence. L'addition d'oxyde de sodium aux silicates a pour effet de neutraliser l'action de la silice. L'auteur attribue ces modifications à la formation de sels de thallium et de plomb (silicates et borates) de stabilités différentes. Enfin l'élévation de la température provoque une augmentation de la teneur en plomb de l'alliage.

Si l'on considère le système formé par deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  fondus et les oxydes ou sels fondus correspondants  $M_1^* X^*$  et  $M_2^* X^*$ , les métaux d'une part, les oxydes ou sels d'autre part, étant miscibles, il se forme deux phases liquides, la phase supérieure constituée par le mélange des oxydes ou sels, la phase inférieure par un alliage métallique fondu. La répartition des métaux entre les deux couches selon leur noblesse relative donne lieu à un équilibre se présentant sous la forme générale :



ou en admettant l'ionisation de la solution de sels fondus :



Très souvent l'équilibre est fortement décalé dans un sens, à tel point que l'un des deux constituants de l'une des phases liquides peut pratiquement disparaître. Cela se produit en particulier lorsque la noblesse des deux métaux  $M_1$  et  $M_2$  est très différente. Dans certains cas cependant les deux phases contiennent des quantités importantes de chacun de leurs deux constituants respectifs, il en est le plus souvent ainsi pour les systèmes formés par le thallium et le plomb avec leurs oxydes, silicates ou borates. Il est à noter que la silice ou l'anhydride borique ne subissent pas d'action réductrice décelable de la part du thallium ou du plomb.

Dans une publication précédente (1) l'auteur a examiné l'action du plomb métallique fondu sur les bains de silicates thalleux fondus ainsi que celle du thallium métallique fondu sur les bains de silicates de plomb fondus. Le bain contenant le silicate de thallium est traité à 900°, en creuset de silice, par une masse de plomb métallique ; une partie de ce métal réduit une certaine quantité de silicate de thallium et le reste forme un alliage avec le métal ainsi déplacé. En traitant de la même manière du silicate de plomb par le thallium métallique, il se produit également un déplacement limité. Des prélèvements successifs ont permis de tracer des courbes montrant l'évo-



Intion de la réaction en fonction du temps. Cette dernière est tout d'abord rapide, puis on tend ensuite vers une composition limite de chaque phase qui ne dépend que de la composition globale du système pour la température considérée, et non de la nature du métal (thallium ou plomb) utilisé initialement. Les proportions de métaux déplacés indiquent que l'équilibre se présente sous la forme  $\text{Pb}^{++} + 2\text{Tl} \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + \text{Pb}$ .

Parmi les travaux précédents on doit citer ceux de Jander et de ses collaborateurs (2 et 3) qui ont pour objet les déplacements réciproques du fer, du nickel et du cobalt de leurs oxydes et silicates fondus ainsi que ceux de Lorenz et Schmidt (4) sur les déplacements du thallium et du plomb au sein de leurs chlorures fondus.

Van Laar et Lorenz (5 et 6) ont effectué des recherches sur l'application de la loi d'action de masse aux systèmes condensés ou hétérogènes, mais l'utilisation de cette loi nécessite la connaissance des volumes moléculaires ou atomiques des différents éléments du système en équilibre.

Pour pouvoir suivre, dans les systèmes examinés ici, l'évolution de l'équilibre en fonction de la température ou de la composition d'une des phases, nous considérerons par la suite les valeurs successives prises par les rapports A et B ainsi définis :

$$A = \frac{\frac{\text{NTl}}{\text{NPb}}}{\frac{\text{NTl}^+}{\text{NPb}^{++}}} = \frac{\frac{\text{NPb}^{++}}{\text{NTl}^+}}{\frac{\text{NPb}}{\text{NTl}}} = \frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTl}}{\text{NTl}^+ \times \text{NPb}}$$

$$B = \frac{\text{NPb}^{++} \times \text{N}^2\text{Tl}}{\text{N}^2\text{Tl}^+ \times \text{NPb}} \quad B = A \times \frac{\text{NTl}}{\text{NTl}^+}$$

$\text{NTl}^+$  et  $\text{NPb}^{++}$  sont les nombres d'ions-grammes contenus dans 1 cm<sup>3</sup> du bain d'oxydes ou de sels fondus à la température d'équilibre.  $\text{NTl}$  et  $\text{NPb}$  sont les nombres d'atomes-grammes contenus dans 1 cm<sup>3</sup> de l'alliage fondu à la même température.

Le nombre A indique le rapport des richesses relatives en thallium et en plomb, se trouvant sous forme d'oxyde, de sel ou de métal, dans la solution d'oxydes ou de sels et dans l'alliage.

Lorsque A est supérieur à 1 le rapport  $\frac{\text{NTl}}{\text{NPb}}$  dans l'alliage est supérieur au rapport  $\frac{\text{NTl}^+}{\text{NPb}^{++}}$  dans la solution d'oxydes ou de sels. Pour

l'établissement de A il est inutile de connaître les valeurs de  $\text{NTl}^+$ ,  $\text{NPb}^{++}$ ,  $\text{NTl}$ ,  $\text{NPb}$ , pour le calcul desquelles l'établissement des densités des deux couches liquides est nécessaire; il suffit dans ce cas de calculer le rapport des quantités de thallium et de plomb contenues dans chacune des phases liquides sous forme de métal ou sous forme d'oxyde ou de sel.

Le nombre B a été établi en essayant d'appliquer la loi d'action de masse au système précédent. Les valeurs  $\text{NTl}^+$ ,  $\text{NPb}^{++}$ ,  $\text{NTl}$  et

NPb sont proportionnelles respectivement aux nombres d'ions  $Tl^+$  et  $Pb^{++}$  et aux nombres d'atomes Tl et Pb au voisinage de leur surface de séparation dans les deux couches liquides. L'établissement de B nécessite la connaissance des densités de chacune des phases liquides.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les fusions ont été effectuées au four électrique en atmosphère d'azote afin d'éviter les modifications que l'oxygène de l'air pourrait apporter à la composition du système. Différents récipients ont été employés selon le cas ;

L'utilisation de *creusets de silice* (essais 1 à 22 et 29 à 38) permet d'effectuer les fusions de systèmes comportant des silicates sans introduire de nouveaux éléments.

Les *creusets d'alumine* ont été employés pour les essais suivants (*a*, *b*, *c*, *d*) comportant d'importantes proportions d'oxydes de plomb, de thallium ou de sodium, l'alumine étant relativement peu attaquée par ces oxydes métalliques et ne subissant pas d'action réductrice sensible de la part du thallium ou du plomb.

*a*) Essais ne comportant initialement pas d'autres oxydes que  $Tl_2O$  et  $PbO$  (essais 23 et 24).

*b*) Essais comportant de l'alumine (essais 43 à 46).

*c*) Essais comportant peu de silice et beaucoup d'oxyde de plomb et de thallium (essais 25 à 28).

*d*) Essais comportant de la silice et les oxydes  $Tl_2O$ ,  $PbO$ ,  $Na_2O$  (essais 39 à 42).

Enfin il a été utilisé des *creusets de terre réfractaire* (silico-alumineux) pour les systèmes formés avec l'anhydride borique (essais 47 à 60). Les bains fondus sont agités.

Les déplacements sont effectués par couples en partant soit de plomb soit de thallium métalliques, les résultats trouvés à l'équilibre devant être sensiblement les mêmes si la composition globale du système (métal et solution) est semblable dans les deux cas.

Dans les essais 1 à 16 (\*) (tableau 1) les systèmes sont constitués initialement par du silicate de thallium et du plomb métallique ou inversement par du silicate de plomb et du thallium métallique. Les poids de solutions de silicates obtenues sont compris entre 2 g et 40 g (moyenne 12 g) et celle des alliages entre 4 g et 18 g (moyenne 10 g).

Les autres essais (17 à 60) ont été effectués en partant de bains d'oxydes ou sels fondus comportant à la fois de l'oxyde de thallium et de l'oxyde de plomb, et en traitant ces bains, soit par le plomb, soit par le thallium. Les poids de substances en présence à l'équilibre dans ces essais varient entre 7 g et 15 g pour les oxydes ou sels fondus, et pour les alliages métalliques entre 1,5 et 4 g (essais 17 à 46) ou entre 0,5 g et 2 g (essais 47 à 60). Un certain nombre d'essais préalables effectués en traitant par de petites

(\*) Les conditions opératoires de ces essais ont été publiées antérieurement par l'auteur (1).

quantités de métaux (0,1 g à 0,2 g) des quantités plus importantes de sels fondus (5 g) avaient permis de fixer la composition approchée de l'alliage sans changer sensiblement celle du bain de sels fondus.

Les densités des bains de silicates, borates et oxydes ont été mesurées par la méthode de poussée en immergeant dans ces solutions une masse de platine (volume 0,3677 cm<sup>3</sup>, 0,3689 cm<sup>3</sup>, 0,3701 cm<sup>3</sup>, 0,3713 cm<sup>3</sup> à 800°, 900°, 1000°, 1100°) suspendue par un fil de platine de 0,2 mm de diamètre au plateau d'une balance. Les différences d'immersion du fil de platine ne dépassant jamais 0,5 cm n'entraînent pas d'erreur supérieur à 0,5 millième.

Les densités des alliages fondus thallium-plomb à diverses températures ont été déterminées par calcul d'après les chiffres donnés pour les densités du thallium fondu par Omodéi (7) et Endo (8) et pour les densités du plomb fondu par Pascal et Journiaux (9), Day et ses collaborateurs (10) et Hogness (11). La règle des mélanges s'applique assez sensiblement (\*\*).

Le plomb est dosé à l'état de sulfate de plomb, filtré et calciné dans des creusets de porcelaine à fond poreux. Le thallium est dosé à l'état de chromate thalleux.

#### RÉSULTATS OBTENUS.

Les présents travaux ont porté sur les systèmes représentés schématiquement ci-dessous :

- I     $\text{SiO}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} / \text{Tl} \cdot \text{Pb}$
- II    $\text{SiO}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} \cdot \text{Na}_2\text{O} / \text{Tl} \cdot \text{Pb}$
- III   $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} / \text{Tl} \cdot \text{Pb}$
- IV    $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} / \text{Tl} \cdot \text{Pb}$

##### *I. Etude du système $\text{SiO}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} / \text{Tl} \cdot \text{Pb}$ .*

On a étudié la composition des phases en équilibre en fonction :

- a) Des proportions relatives d'oxydes de thallium et de plomb contenues dans la solution saline à 900°.
- b) De la température.
- c) De la teneur de la solution saline en silice à 900°.

##### *a) Influence des proportions relatives d'oxydes de thallium et de plomb contenues dans la solution à 900°.*

Ceci revient à étudier les variations de composition de l'alliage métallique en fonction de la teneur de la solution saline en oxydes de thallium et de plomb, la quantité de silice restant proportionnelle à la somme des molécules d'oxydes métalliques  $\text{Tl}_2\text{O} + \text{PbO}$ .

(\*\*) Voir au sujet des densités des alliages fondus les travaux de MATUYAMA (12).

Les divers résultats obtenus sont portés au tableau 1, ainsi que les valeurs des nombres A et B. La valeur de A augmente légèrement lorsque les proportions d'oxyde de thallium augmentent dans la solution de silicates.

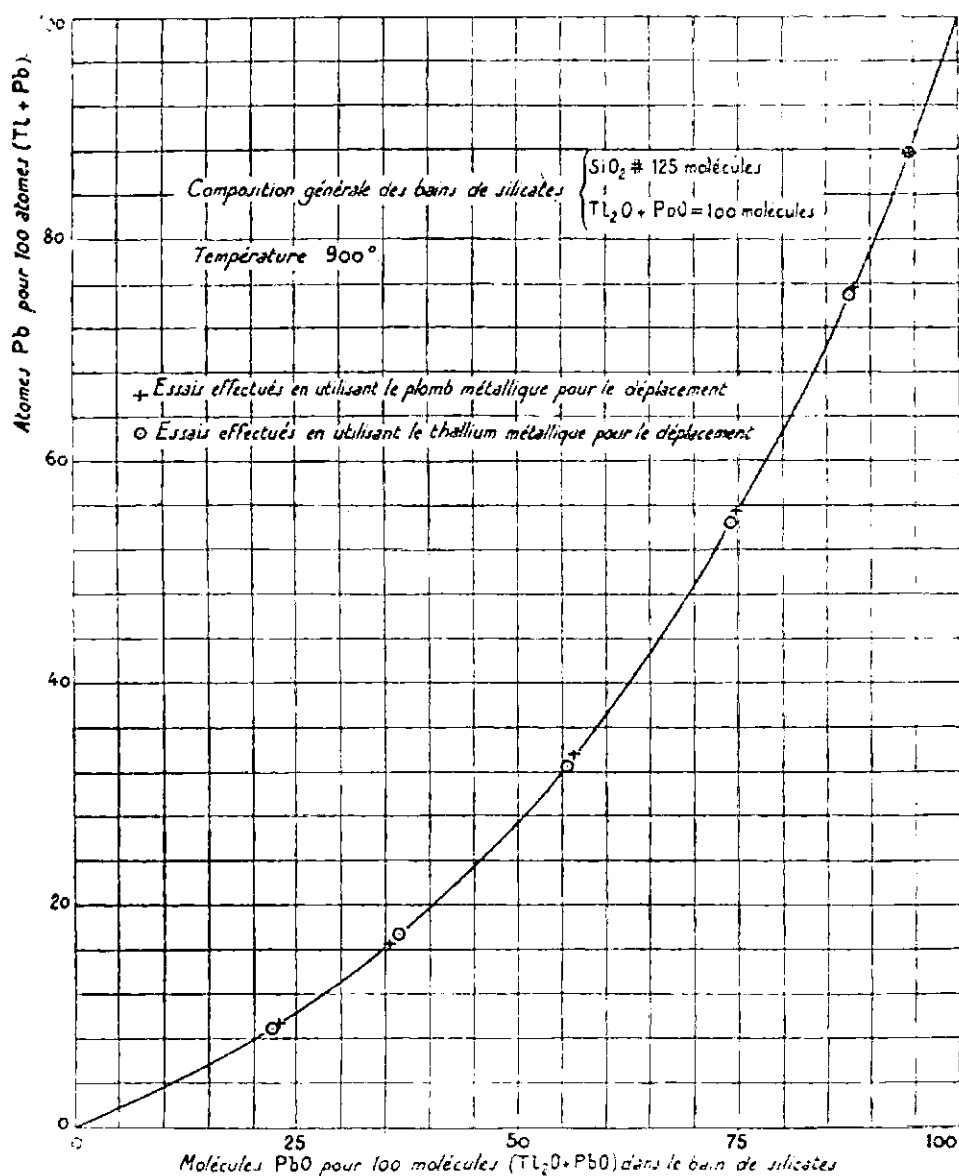


Fig. 1

Variations du nombre d'atomes de plomb pour 100 atomes (thallium + plomb) contenus dans l'alliage, en fonction du nombre de molécules d'oxyde de plomb pour 100 molécules (oxyde de thallium et oxyde de plomb) contenues dans le bain de silicates.

La figure 1 représente les variations des proportions de plomb (atomes de Pb pour 100 atomes Tl + Pb) contenues dans l'alliage en fonction de la teneur de la solution saline en oxyde de plomb (molécules PbO pour 100 molécules Tl<sub>2</sub>O + PbO).

#### b) Influence de la température.

Les résultats portés sur le tableau 2 donnent les compositions des alliages en équilibre à diverses températures ( $800^\circ$  à  $1100^\circ$ )

TABLEAU I.  
Essais effectués à 900° en creusets de silice.

| Numéro de l'essai | Métal utilisé initialement | Durée du traitement | Composition finale du bain de silicates fondus en molécules |                   |      | Composition finale de l'alliage en poids |                   |         | Densité à 900° de l'alliage fondu | Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900° |         | A = $\frac{\text{NPb} \times \text{NTI}}{\text{NTI} \times \text{NPb}}$ | B = $\frac{\text{NPb} \times \text{NTI}}{\text{NTI} \times \text{NPb}}$ | Log <sub>10</sub> V | Log <sub>10</sub> a |
|-------------------|----------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------|------|------------------------------------------|-------------------|---------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
|                   |                            |                     | SiO <sub>2</sub>                                            | Ti <sub>2</sub> O | PbO  | NTI <sup>+</sup>                         | NPb <sup>++</sup> | Ti O/O  | Pb O/O                            | NTI                                                              | NPb     |                                                                         |                                                                         |                     |                     |
| 1                 | Pb                         | 30 m.               | 69,5                                                        | 24,9              | 75,1 | 6,45                                     | 0,01019           | 56,5    | 43,5                              | 10,12                                                            | 0,02798 | 1,986                                                                   | 5,45                                                                    |                     |                     |
| 2                 | Ti                         | 30 m.               | 69,8                                                        | 25,0              | 74,4 | 6,45                                     | 0,01040           | 58,0    | 42,0                              | 10,13                                                            | 0,02875 | 2,035                                                                   | 5,62                                                                    |                     |                     |
| 3                 | Pb                         | 30 m.               | 70,7                                                        | 63,0              | 35,1 | 6,82                                     | 0,00824           | 89,9    | 10,1                              | 10,26                                                            | 0,04513 | 2,550                                                                   | 5,11                                                                    |                     |                     |
| 4                 | Ti                         | 30 m.               | 71,2                                                        | 64,5              | 35,5 | 6,82                                     | 0,00823           | 90,4    | 9,6                               | 10,26                                                            | 0,04538 | 2,628                                                                   | 5,37                                                                    |                     |                     |
| 5                 | Pb                         | 2 h.                | 124,1                                                       | 5,8               | 04,2 | 5,32                                     | 0,00199           | 0,01620 | 12,25                             | 87,75                                                            | 10,02   | 0,00601                                                                 | 3,46                                                                    |                     |                     |
| 6                 | Ti                         | 2 h.                | 125,3                                                       | 5,7               | 04,3 | 5,30                                     | 0,00195           | 0,01612 | 12,3                              | 87,7                                                             | 10,02   | 0,00603                                                                 | 3,04                                                                    |                     |                     |
| 7                 | Pb                         | 2 h.                | 125,3                                                       | 12,1              | 87,9 | 5,40                                     | 0,00405           | 0,01470 | 24,3                              | 75,7                                                             | 10,05   | 0,01195                                                                 | 3,49                                                                    |                     |                     |
| 8                 | Ti                         | 2 h.                | 126,1                                                       | 12,6              | 87,4 | 5,40                                     | 0,00420           | 0,01455 | 24,8                              | 75,2                                                             | 10,05   | 0,01220                                                                 | 3,37                                                                    |                     |                     |
| 9                 | Pb                         | 2 h.                | 125,9                                                       | 25,2              | 74,8 | 5,61                                     | 0,00809           | 0,04201 | 44,5                              | 55,5                                                             | 10,00   | 0,02197                                                                 | 3,26                                                                    |                     |                     |
| 10                | Ti                         | 2 h.                | 125,4                                                       | 25,9              | 74,1 | 5,61                                     | 0,00827           | 0,01183 | 45,5                              | 54,5                                                             | 10,00   | 0,02246                                                                 | 3,29                                                                    |                     |                     |
| 11                | Pb                         | 2 h.                | 124,8                                                       | 43,8              | 56,2 | 5,35                                     | 0,01326           | 0,00851 | 66,3                              | 33,7                                                             | 10,16   | 0,03296                                                                 | 3,18                                                                    |                     |                     |
| 12                | Ti                         | 2 h.                | 125,9                                                       | 44,6              | 55,4 | 5,85                                     | 0,01342           | 0,00834 | 67,5                              | 32,5                                                             | 10,17   | 0,03359                                                                 | 3,27                                                                    |                     |                     |
| 13                | Pb                         | 2 h.                | 125,1                                                       | 64,4              | 35,6 | 6,01                                     | 0,01805           | 0,00499 | 83,4                              | 16,6                                                             | 10,23   | 0,04174                                                                 | 3,26                                                                    |                     |                     |
| 14                | Ti                         | 2 h.                | 125,5                                                       | 63,6              | 35,4 | 6,00                                     | 0,01786           | 0,00511 | 82,6                              | 17,4                                                             | 10,13   | 0,04134                                                                 | 3,19                                                                    |                     |                     |
| 15                | Pb                         | 2 h.                | 127,2                                                       | 77,1              | 22,9 | 6,10                                     | 0,02067           | 0,00307 | 90,6                              | 9,4                                                              | 10,25   | 0,04548                                                                 | 3,19                                                                    |                     |                     |
| 16                | Ti                         | 2 h.                | 126,9                                                       | 77,8              | 22,2 | 6,11                                     | 0,02064           | 0,00297 | 91,0                              | 9,0                                                              | 10,26   | 0,04568                                                                 | 3,21                                                                    |                     |                     |

TABLEAU II.  
Essais effectués en creusets de silice.

| Numéro de l'essai | Métal utilisé initialement | Durée du traitement | Composition finale du bain de silicates en molécules |                   |      | Composition finale de l'alliage en poids |                   |         | Densité à 900° de l'alliage fondu | Nombre d'atomes-g dans l'alliage fondu |       | A = $\frac{\text{NTI} \times \text{NPb}}{\text{NTI} \times \text{NPb}}$ | B = $\frac{\text{NPb} \times \text{NTI}}{\text{NTI} \times \text{NPb}}$ | Log <sub>10</sub> V | Log <sub>10</sub> a |
|-------------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|-------------------|------|------------------------------------------|-------------------|---------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|
|                   |                            |                     | SiO <sub>2</sub>                                     | Ti <sub>2</sub> O | PbO  | NTI <sup>+</sup>                         | NPb <sup>++</sup> | Ti O/O  | Pb O/O                            | NTI                                    | NPb   |                                                                         |                                                                         |                     |                     |
| 17                | Pb                         | 3 h.                | 124,1                                                | 25,7              | 74,3 | 5,70                                     | 0,00838           | 0,01212 | 50,0                              | 50,0                                   | 10,25 | 0,02503                                                                 | 4,38                                                                    | 0,166               | 0,641               |
| 18                | Ti                         | 3 h.                | 125,9                                                | 24,8              | 75,2 | 5,66                                     | 0,00796           | 0,01210 | 48,7                              | 51,3                                   | 10,25 | 0,02138                                                                 | 4,46                                                                    | 0,164               | 0,649               |
| 19                | Pb                         | 2 h.                | 126,9                                                | 25,2              | 74,8 | 5,61                                     | 0,00809           | 0,01201 | 48,5                              | 51,5                                   | 10,00 | 0,02197                                                                 | 3,27                                                                    | 0,082               | 0,515               |
| 20                | Ti                         | 2 h.                | 126,4                                                | 25,9              | 74,1 | 5,61                                     | 0,00827           | 0,01183 | 48,5                              | 51,5                                   | 10,00 | 0,02246                                                                 | 3,29                                                                    | 0,083               | 0,517               |
| 21                | Pb                         | 1 h.                | 125,7                                                | 25,2              | 74,8 | 5,57                                     | 0,00803           | 0,01192 | 49,7                              | 50,3                                   | 9,96  | 0,01935                                                                 | 2,39                                                                    | 0,004               | 0,378               |
| 22                | Ti                         | 1 h.                | 126,8                                                | 25,1              | 73,9 | 5,57                                     | 0,00813           | 0,01169 | 41,0                              | 59,0                                   | 9,96  | 0,01938                                                                 | 2,45                                                                    | 0,001               | 0,389               |
| 23                | Pb                         | 30 m.               | 125,1                                                | 25,1              | 74,9 | 5,52                                     | 0,00794           | 0,01185 | 35,3                              | 64,7                                   | 9,82  | 0,01666                                                                 | 1,76                                                                    | -0,084              | 0,245               |
| 24                | Ti                         | 30 m.               | 126,2                                                | 25,9              | 74,1 | 5,52                                     | 0,00814           | 0,01165 | 36,5                              | 63,5                                   | 9,82  | 0,01754                                                                 | 1,80                                                                    | -0,079              | 0,245               |

TABLEAU III.

Essais effectués à 900°, en creusets d'alumine (essais 23 à 28)  
ou en creusets de silice (essais 1, 2, 9, 10 et 29 à 38).

| Numéro de l'essai | Métal utilisé | Durée du traitement | Composition finale du bain de silicates en molécules |                   |      |                                   | Densité à 900° du bain de silicates fondus | Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de silicates fondus à 900° |                  | Composition finale de l'alliage en poids |      |    | Densité à 900° de l'alliage fondu | Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900° |         | A = $\frac{NPb^{++} \times NTI}{NTI^{++} \times NPb}$ | B = $\frac{NPb^{++} \times N^{3}TI}{N^{3}TI^{++} \times NPb}$ |
|-------------------|---------------|---------------------|------------------------------------------------------|-------------------|------|-----------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|------------------|------------------------------------------|------|----|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
|                   |               |                     | SiO <sub>2</sub>                                     | Ti <sub>2</sub> O | PbO  | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |                                            | NTI <sup>+</sup>                                                           | NPb <sup>+</sup> | Ti                                       | O    | Pb |                                   | NTI                                                              | NPb     |                                                       |                                                               |
| 23                | Pb            | 5 m.                | 0                                                    | 25,2              | 74,8 | (2,1)                             | 8,8                                        | 0,01606                                                                    | 0,02384          | 87,8                                     | 12,2 |    | 10,25                             | 0,04403                                                          | 0,00803 | 10,83                                                 | 29,7                                                          |
| 24                | Tl            | 5 m.                | 0                                                    | 24,6              | 75,4 | (1,8)                             | 8,8                                        | 0,01576                                                                    | 0,02416          | 87,5                                     | 12,5 |    | 10,25                             | 0,04388                                                          | 0,00618 | 10,88                                                 | 30,3                                                          |
| 25                | Pb            | 10 m.               | 11,7                                                 | 24,3              | 75,7 | (2,4)                             | 8,35                                       | 0,01452                                                                    | 0,02262          | 77,2                                     | 22,8 |    | 10,21                             | 0,03856                                                          | 0,01123 | 5,347                                                 | 14,90                                                         |
| 26                | Tl            | 10 m.               | 12,4                                                 | 21,9              | 75,1 | (2,6)                             | 8,35                                       | 0,01476                                                                    | 0,02325          | 77,4                                     | 22,6 |    | 10,21                             | 0,03866                                                          | 0,01114 | 5,236                                                 | 13,72                                                         |
| 27                | Pb            | 15 m.               | 26,2                                                 | 25,8              | 71,2 | (1,3)                             | 7,8                                        | 0,01363                                                                    | 0,01988          | 71,6                                     | 28,4 |    | 10,19                             | 0,03570                                                          | 0,01307 | 3,676                                                 | 9,49                                                          |
| 28                | Tl            | 15 m.               | 24,7                                                 | 25,1              | 74,9 | (1,5)                             | 7,8                                        | 0,01356                                                                    | 0,02001          | 71,0                                     | 29,0 |    | 10,19                             | 0,03540                                                          | 0,01326 | 3,704                                                 | 9,67                                                          |
| 29                | Pb            | 20 m.               | 49,1                                                 | 24,9              | 75,1 | —                                 | 6,94                                       | 0,01141                                                                    | 0,01721          | 66,8                                     | 33,2 |    | 10,17                             | 0,03324                                                          | 0,01029 | 3,076                                                 | 8,96                                                          |
| 30                | Tl            | 20 m.               | 50,2                                                 | 25,8              | 74,2 | —                                 | 6,95                                       | 0,01174                                                                    | 0,01689          | 67,2                                     | 32,8 |    | 10,17                             | 0,03344                                                          | 0,01010 | 2,987                                                 | 8,49                                                          |
| 31                | Pb            | 25 m.               | 60,7                                                 | 24,5              | 75,5 | —                                 | 6,63                                       | 0,01051                                                                    | 0,01620          | 58,3                                     | 41,7 |    | 10,13                             | 0,02890                                                          | 0,02030 | 2,184                                                 | 6,00                                                          |
| 32                | Tl            | 25 m.               | 61,4                                                 | 25,2              | 74,8 | —                                 | 6,63                                       | 0,01075                                                                    | 0,01580          | 58,5                                     | 41,5 |    | 10,13                             | 0,02968                                                          | 0,02029 | 2,121                                                 | 5,72                                                          |
| 1                 | Pb            | 30 m.               | 69,5                                                 | 24,9              | 75,1 | —                                 | 6,45                                       | 0,01019                                                                    | 0,01537          | 56,5                                     | 43,5 |    | 10,12                             | 0,02798                                                          | 0,02124 | 1,986                                                 | 5,45                                                          |
| 2                 | Tl            | 30 m.               | 69,8                                                 | 25,6              | 74,4 | —                                 | 6,45                                       | 0,01040                                                                    | 0,01512          | 56,0                                     | 44,0 |    | 10,13                             | 0,02875                                                          | 0,02053 | 2,035                                                 | 5,62                                                          |
| 33                | Pb            | 45 m.               | 84,8                                                 | 25,8              | 74,2 | —                                 | 6,18                                       | 0,00978                                                                    | 0,01406          | 57,7                                     | 42,3 |    | 10,13                             | 0,02860                                                          | 0,02066 | 1,980                                                 | 5,82                                                          |
| 34                | Tl            | 45 m.               | 83,6                                                 | 24,2              | 75,8 | —                                 | 6,18                                       | 0,00928                                                                    | 0,01454          | 54,8                                     | 45,2 |    | 10,12                             | 0,02713                                                          | 0,02208 | 1,925                                                 | 5,63                                                          |
| 35                | Pb            | 1 h.                | 102,3                                                | 25,7              | 74,3 | —                                 | 5,93                                       | 0,00906                                                                    | 0,01310          | 53,5                                     | 46,5 |    | 10,11                             | 0,02640                                                          | 0,02260 | 1,686                                                 | 4,93                                                          |
| 36                | Tl            | 1 h.                | 100,8                                                | 24,6              | 75,4 | —                                 | 5,93                                       | 0,00875                                                                    | 0,01311          | 52,6                                     | 47,4 |    | 10,11                             | 0,02602                                                          | 0,02313 | 1,724                                                 | 5,13                                                          |
| 9                 | Pb            | 2 h.                | 125,9                                                | 25,2              | 74,8 | —                                 | 5,61                                       | 0,00819                                                                    | 0,01201          | 44,5                                     | 55,5 |    | 10,09                             | 0,02197                                                          | 0,02702 | 1,207                                                 | 3,28                                                          |
| 10                | Tl            | 2 h.                | 126,4                                                | 25,9              | 74,1 | —                                 | 5,61                                       | 0,00827                                                                    | 0,01183          | 45,5                                     | 54,5 |    | 10,09                             | 0,02246                                                          | 0,02654 | 1,211                                                 | 3,29                                                          |
| 37                | Pb            | 3 h.                | 147,6                                                | 24,1              | 75,9 | —                                 | 5,29                                       | 0,00707                                                                    | 0,01114          | 41,4                                     | 58,6 |    | 10,08                             | 0,02042                                                          | 0,02851 | 1,128                                                 | 3,26                                                          |
| 38                | Tl            | 3 h.                | 149,1                                                | 25,2              | 74,8 | —                                 | 5,29                                       | 0,00733                                                                    | 0,01088          | 42,7                                     | 57,3 |    | 10,09                             | 0,02106                                                          | 0,02760 | 1,121                                                 | 3,22                                                          |

avec des solutions de silicates de composition sensiblement identique.

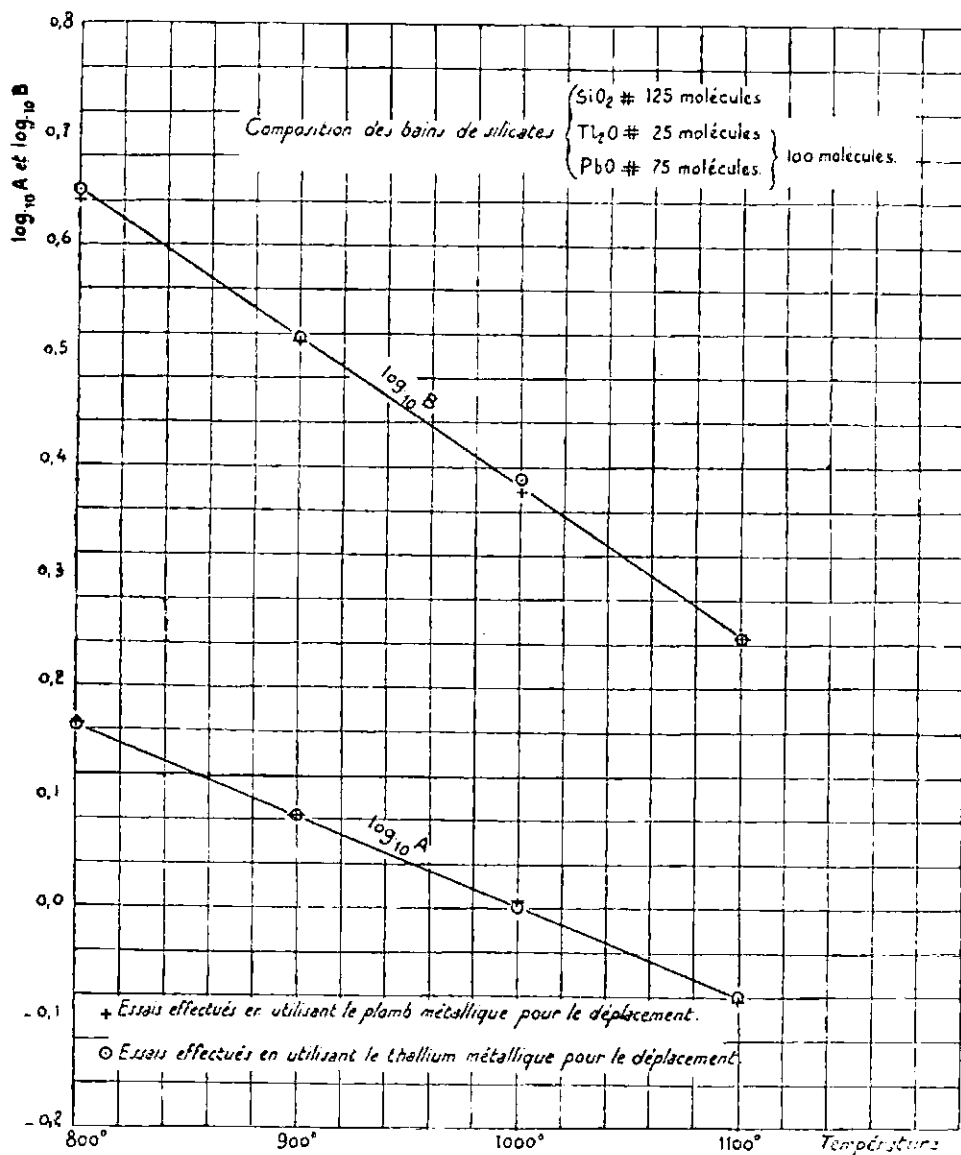


Fig. 2

Variations de  $\log_{10} A = \log_{10} \frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTl}}{\text{NTl}^{+} \times \text{NPb}}$  et de  $\log_{10} B = \frac{\text{NPb}^{++} \times \text{N}^{\text{Ti}}}{\text{N}^{\text{Ti}^{+}} \times \text{NPb}}$  en fonction de la température.

On constate un accroissement des proportions de plomb contenues dans l'alliage, lorsque la température augmente. Cet accroissement a lieu suivant une loi telle que les logarithmes de A et B sont sensiblement fonction linéaire de la température, ainsi que le montrent les courbes de la figure 2. On a  $\log_{10} A = \mu T + \nu$  et  $\log_{10} B = \mu' T + \nu'$ .  $\mu, \mu', \nu, \nu'$  étant des constantes.

c) Influence de la teneur de la solution saline en silice à 900°.

La composition de l'alliage métallique est fortement influencée par la teneur en silice de la solution saline, les proportions rela-

TABLEAU IV.

Essais effectués à 900° en creusets d'alumine (essais 39 à 42) ou de silice (essais 35 et 36).

| Numéro de l'essai | Métal utilisé initialement | Durée du traitement | Composition finale du bain de silicates en molécules |                   |                   |                                       | Densité à 900° du bain de silicates fondus | Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de silicates fondus à 900° |                   | Composition finale de l'alliage en poids |        | Densité à 900° de l'alliage fondu | Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900° |         | A = $\frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTI}}{\text{NTI}^{+} \times \text{NPb}}$ |      | B = $\frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTI}^{+}}{\text{NTI}^{+} \times \text{NPb}}$ |  |
|-------------------|----------------------------|---------------------|------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------|--------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|------|--------------------------------------------------------------------------------------|--|
|                   |                            |                     | SiO <sub>2</sub>                                     | Na <sub>2</sub> O | Ti <sub>2</sub> O | PbO (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |                                            | NTI <sup>+</sup>                                                           | NPb <sup>++</sup> | Ti 0/0                                   | Pb 0/0 |                                   | NTI                                                              | NPb     |                                                                                  |      |                                                                                      |  |
| 35                | Ti                         | 1 h.                | 102,5                                                | 0                 | 25,7              | 74,3                                  | 5,93                                       | 0,00906                                                                    | 0,01310           | 53,5                                     | 46,5   | 10,11                             | 0,02646                                                          | 0,02269 | 1,686                                                                            | 4,93 |                                                                                      |  |
| 36                | Pb                         | 1 h.                | 100,8                                                | 0                 | 24,6              | 75,4                                  | 5,93                                       | 0,00875                                                                    | 0,01341           | 52,6                                     | 47,4   | 10,11                             | 0,02602                                                          | 0,02313 | 1,724                                                                            | 5,13 |                                                                                      |  |
| 39                | Ti                         | 45 m.               | 101,9                                                | 20,1              | 25,9              | 74,8                                  | 5,58                                       | 0,00784                                                                    | 0,01164           | 71,0                                     | 29,0   | 10,19                             | 0,03540                                                          | 0,01426 | 3,684                                                                            | 16,6 |                                                                                      |  |
| 40                | Pb                         | 45 m.               | 102,4                                                | 20,4              | 25,8              | 74,2                                  | 5,58                                       | 0,00822                                                                    | 0,01183           | 72,0                                     | 27,4   | 10,19                             | 0,03620                                                          | 0,01347 | 3,863                                                                            | 17,0 |                                                                                      |  |
| 41                | Ti                         | 20 m.               | 101,8                                                | 100,2             | 24,8              | 75,2                                  | 4,82                                       | 0,00600                                                                    | 0,00909           | 79,8                                     | 20,2   | 10,22                             | 0,03990                                                          | 0,00966 | 6,653                                                                            | 40,4 |                                                                                      |  |
| 42                | Pb                         | 20 m.               | 100,9                                                | 100,4             | 25,6              | 74,4                                  | 4,85                                       | 0,00622                                                                    | 0,00903           | 80,3                                     | 19,7   | 10,22                             | 0,04015                                                          | 0,00972 | 6,460                                                                            | 38,8 |                                                                                      |  |

TABLEAU V.

Essais effectués à 900° en creusets d'alumine.

| Numéro de l'essai | Métal utilisé | Durée du traitement | Composition finale du bain de sels fondus en molécules |                   |      | Densité à 900° du bain de sels fondus | Nombre d'ions-g au cm <sup>3</sup> dans le bain de sels fondus à 900° |                   | Composition finale de l'alliage en poids |        | Densité à 900° de l'alliage fondu | Nombre d'atomes-g au cm <sup>3</sup> dans l'alliage fondu à 900° |         | A = $\frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTI}}{\text{NTI}^{+} \times \text{NPb}}$ |      | B = $\frac{\text{NPb}^{++} \times \text{NTI}}{\text{NTI}^{+} \times \text{NPb}}$ |  |
|-------------------|---------------|---------------------|--------------------------------------------------------|-------------------|------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------|--------|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------------------------------------------------------------------|--|
|                   |               |                     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                         | Ti <sub>2</sub> O | PbO  |                                       | NTI <sup>+</sup>                                                      | NPb <sup>++</sup> | Ti 0/0                                   | Pb 0/0 |                                   | NTI                                                              | NPb     |                                                                                  |      |                                                                                  |  |
| 23                | Pb            | 5 m.                | 2,1                                                    | 25,2              | 74,8 | 8,8                                   | 0,01606                                                               | 0,02384           | 87,8                                     | 12,2   | 10,25                             | 0,04403                                                          | 0,00903 | 10,88                                                                            | 29,7 |                                                                                  |  |
| 24                | Ti            | 5 m.                | 1,8                                                    | 24,6              | 75,4 | 8,8                                   | 0,01576                                                               | 0,02416           | 87,5                                     | 12,5   | 10,25                             | 0,04388                                                          | 0,00918 | 10,88                                                                            | 30,3 |                                                                                  |  |
| 43                | Pb            | 10 m.               | 4,3                                                    | 24,7              | 75,3 | 8,6                                   | 0,01532                                                               | 0,02335           | 86,6                                     | 13,4   | 10,25                             | 0,04343                                                          | 0,00963 | 9,99                                                                             | 28,3 |                                                                                  |  |
| 44                | Ti            | 10 m.               | 4,7                                                    | 24,3              | 75,7 | 8,4                                   | 0,01474                                                               | 0,02298           | 85,8                                     | 14,2   | 10,25                             | 0,04303                                                          | 0,00702 | 9,54                                                                             | 27,9 |                                                                                  |  |
| 45                | Pb            | 20 m.               | 9,8                                                    | 25,4              | 74,6 | 8,5                                   | 0,01518                                                               | 0,02230           | 85,4                                     | 14,6   | 10,24                             | 0,04270                                                          | 0,00731 | 8,71                                                                             | 24,5 |                                                                                  |  |
| 46                | Ti            | 20 m.               | 10,5                                                   | 24,6              | 75,4 | 8,4                                   | 0,01458                                                               | 0,02231           | 81,8                                     | 15,2   | 10,24                             | 0,04249                                                          | 0,00751 | 8,67                                                                             | 25,2 |                                                                                  |  |



TABLEAU VI.

Essais effectués à 900° en creusets de terre réfractaire  
à l'exception des essais 23 et 24 effectués en creusets d'alumine.

| Numéro<br>de l'essai | Métal utilisé<br>initialement | Durée du<br>traitement | Composition finale<br>du bain de borates fondus<br>en molécules |                   |      |                                                       | Densité<br>à 900°<br>du bain<br>de<br>borates<br>fondus | Nombre d'ions-g<br>au cm <sup>3</sup> dans le<br>bain de borates<br>fondus à 900° |         | Composition<br>finale<br>de l'alliage<br>en poids |      | Densité<br>à 900°<br>de<br>l'alliage<br>fondu | Nombre<br>d'atomes-g<br>au cm <sup>3</sup> dans l'al-<br>liage fondu à 900° |         | A = $\frac{NPb^{++} \times NTI}{NTI + \times NPb}$ |        | B = $\frac{NPb^{++} \times NTI}{NTI + \times NPb}$ |        |        |
|----------------------|-------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------|------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------|---------------------------------------------------|------|-----------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------|--------|--------|
|                      |                               |                        | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | Ti <sub>2</sub> O | PbO  | (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (SiO <sub>2</sub> ) |                                                         | NTI+                                                                              | NPb++   | Ti                                                | O/O  |                                               | NTI                                                                         | NPb     |                                                    |        |                                                    |        |        |
| 23                   | Tl                            | 5 m.                   | 0                                                               | 25,2              | 74,8 | (2,1)                                                 | —                                                       | 8,8                                                                               | 0,01806 | 0,02384                                           | 87,8 | 12,2                                          | 10,237                                                                      | 0,04403 | 0,00603                                            | 10,83  | 29,7                                               | 10,83  | 29,7   |
| 24                   | Pb                            | 5 m.                   | 0                                                               | 24,6              | 75,4 | (1,8)                                                 | —                                                       | 8,8                                                                               | 0,01576 | 0,02416                                           | 87,5 | 12,5                                          | 10,237                                                                      | 0,04388 | 0,00618                                            | 10,88  | 30,3                                               | 10,88  | 30,3   |
| 47                   | Tl                            | 10 m.                  | 23,4                                                            | 24,7              | 75,3 | (2,5)                                                 | (8,9)                                                   | 6,9                                                                               | 0,01146 | 0,01747                                           | 74,8 | 25,2                                          | 10,20                                                                       | 0,03733 | 0,01240                                            | 4,716  | 15,4                                               | 4,716  | 15,4   |
| 48                   | Pb                            | 10 m.                  | 21,6                                                            | 21,2              | 75,8 | (2,8)                                                 | (9,2)                                                   | 6,9                                                                               | 0,01122 | 0,01801                                           | 73,3 | 26,7                                          | 10,20                                                                       | 0,03688 | 0,01314                                            | 4,359  | 14,2                                               | 4,359  | 14,2   |
| 49                   | Tl                            | 20 m.                  | 48,9                                                            | 25,8              | 74,2 | (4,1)                                                 | (13,5)                                                  | 6,1                                                                               | 0,00978 | 0,01406                                           | 51,0 | 48,4                                          | 10,11                                                                       | 0,02552 | 0,02361                                            | 1,554  | 4,06                                               | 1,554  | 4,06   |
| 50                   | Pb                            | 20 m.                  | 48,7                                                            | 25,0              | 75,0 | (4,0)                                                 | (12,6)                                                  | 0,1                                                                               | 0,00555 | 0,01432                                           | 53,1 | 46,9                                          | 10,11                                                                       | 0,02627 | 0,02288                                            | 1,721  | 4,73                                               | 1,721  | 4,73   |
| 51                   | Tl                            | 30 m.                  | 75,2                                                            | 25,1              | 74,9 | (4,7)                                                 | (15,1)                                                  | 5,5                                                                               | 0,00811 | 0,01210                                           | 40,0 | 60,0                                          | 10,08                                                                       | 0,01973 | 0,02919                                            | 1,009  | 2,45                                               | 1,009  | 2,45   |
| 52                   | Pb                            | 30 m.                  | 76,3                                                            | 25,2              | 74,8 | (4,8)                                                 | (15,9)                                                  | 5,5                                                                               | 0,00811 | 0,01203                                           | 38,9 | 61,1                                          | 10,08                                                                       | 0,01918 | 0,02972                                            | 0,958  | 2,27                                               | 0,958  | 2,27   |
| 53                   | Tl                            | 45 m.                  | 99,1                                                            | 25,9              | 74,1 | (5,0)                                                 | (16,2)                                                  | 5,1                                                                               | 0,00735 | 0,01051                                           | 28,8 | 71,2                                          | 10,06                                                                       | 0,01418 | 0,03457                                            | 0,587  | 1,132                                              | 0,587  | 1,132  |
| 54                   | Pb                            | 45 m.                  | 98,4                                                            | 24,7              | 75,3 | (5,2)                                                 | (17,3)                                                  | 5,1                                                                               | 0,00705 | 0,01074                                           | 30,1 | 69,9                                          | 10,06                                                                       | 0,01480 | 0,03393                                            | 0,665  | 1,396                                              | 0,665  | 1,396  |
| 55                   | Tl                            | 1 h.                   | 139,5                                                           | 26,1              | 73,9 | (5,6)                                                 | (18,1)                                                  | 4,6                                                                               | 0,00616 | 0,00872                                           | 8,9  | 90,1                                          | 10,02                                                                       | 0,00436 | 0,04357                                            | 0,1396 | 0,0990                                             | 0,1396 | 0,0990 |
| 56                   | Pb                            | 1 h.                   | 141,0                                                           | 25,8              | 74,2 | (5,1)                                                 | (17,5)                                                  | 4,6                                                                               | 0,00609 | 0,00876                                           | 9,1  | 90,9                                          | 10,02                                                                       | 0,00446 | 0,04395                                            | 0,1474 | 0,1079                                             | 0,1474 | 0,1079 |
| 57                   | Tl                            | 1 h.30                 | 181,3                                                           | 25,2              | 74,8 | (5,9)                                                 | (19,5)                                                  | 4,2                                                                               | 0,00506 | 0,00751                                           | 7,5  | 92,5                                          | 10,02                                                                       | 0,00368 | 0,04473                                            | 0,1203 | 0,0874                                             | 0,1203 | 0,0874 |
| 58                   | Pb                            | 1 h.30                 | 180,8                                                           | 25,9              | 74,1 | (5,5)                                                 | (18,2)                                                  | 4,2                                                                               | 0,00520 | 0,00744                                           | 7,4  | 92,6                                          | 10,02                                                                       | 0,00363 | 0,04478                                            | 0,1145 | 0,0799                                             | 0,1145 | 0,0799 |
| 59                   | Tl                            | 2 h.                   | 230,7                                                           | 24,1              | 75,9 | (6,2)                                                 | (20,3)                                                  | 3,9                                                                               | 0,00493 | 0,00666                                           | 5,0  | 95,0                                          | 10,01                                                                       | 0,00245 | 0,04589                                            | 0,0840 | 0,0486                                             | 0,0840 | 0,0486 |
| 60                   | Pb                            | 2 h.                   | 222,1                                                           | 25,3              | 74,7 | (5,7)                                                 | (19,4)                                                  | 3,9                                                                               | 0,00442 | 0,00652                                           | 5,3  | 94,7                                          | 10,01                                                                       | 0,00260 | 0,04575                                            | 0,0838 | 0,0492                                             | 0,0838 | 0,0492 |

tives d'oxydes de thallium et de plomb restant sensiblement les mêmes ( $Tl_2O$  : 25 molécules,  $PbO$  : 75 molécules) (tableau 3).

En l'absence de silice la teneur en thallium de l'alliage est élevée, puis elle décroît lorsque les proportions de silice augmentent. Cette décroissance importante au début (0 à  $12SiO_2$ ) se fait ensuite d'une manière irrégulière. Des singularités (décroissances rapides de la teneur en thallium) paraissent exister au voisinage des compositions moléculaires  $50SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$  et  $100SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$ . Pour les quantités de silice supérieures à 100 ou  $125SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$  les variations de composition de l'alliage sont peu importantes. La viscosité des solutions empêche de poursuivre les essais au delà de  $150SiO_2.100(Tl_2O + PbO)$ .

#### II. Etude du système $SiO_2.PbO.Tl_2O.Na_2O/Tl.Pb$ .

Le tableau 4 donne les compositions des alliages en équilibre avec des solutions de silicates qui ne diffèrent entre elles que par la teneur en  $Na_2O$ .

La présence d'oxyde de sodium a pour effet de ramener la composition de l'alliage à une valeur qu'il aurait en présence de moins de silice, l'oxyde de sodium neutralise donc l'effet de la silice et favorise la formation de thallium métallique. L'oxyde ou les sels de sodium ne subissent pas d'actions réductrices notables de la part des métaux envisagés, les équilibres  $Na^+ + Tl \rightleftharpoons Tl^+ + Na$  et  $2Na^+ + Pb \rightleftharpoons Pb^{++} + 2Na$  étant très fortement décalés vers la gauche.

#### III. Etude du système $Al_2O_3.Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ .

On a étudié ici l'influence, à  $900^\circ$ , de la teneur en alumine de la solution d'oxydes sur la composition de l'alliage, les proportions relatives d'oxydes de thallium et de plomb restant sensiblement les mêmes (tableau 5).

L'alumine n'est dans les conditions de l'expérience ( $900^\circ$ ) que peu soluble dans les oxydes de thallium ou de plomb, par suite de l'infusibilité des solutions formées. La dissolution d'alumine modifie peu l'équilibre du système.

#### IV. Etude du système $B_2O_3.Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ .

Le tableau 6 donne les compositions de l'alliage métallique en équilibre, à  $900^\circ$ , avec des solutions contenant, pour des proportions constantes d'oxydes de thallium et de plomb, des quantités d'anhydride borique de plus en plus grandes.

La teneur en thallium de l'alliage diminue lorsque la solution de borates s'enrichit en anhydride borique. Cet appauvrissement se produit d'une manière irrégulière comme avec la silice, mais plus rapidement que dans ce dernier cas. Une singularité (diminution importante de la teneur en thallium) se produirait vers la composition de la solution saline  $100B_2O_3.100(Tl_2O + PbO)$ .

## CONCLUSIONS.

L'addition, aux températures élevées, de silice ou d'anhydride borique aux solutions liquides d'oxydes de thallium et de plomb en équilibre avec les alliages fondus thallium-plomb a pour effet de modifier profondément l'équilibre et la composition de l'alliage métallique. Ce phénomène est probablement dû à la formation de silicates ou borates de thallium et de plomb, ainsi que les résultats précédents semblent l'indiquer. Examinons ce problème.

Tout d'abord rien dans ce qui précède ne paraît indiquer la formation de composés entre le thallium et le plomb métallique. L'existence de combinaisons entre le thallium et le plomb semble d'ailleurs très incertaine, car si les courbes de fusion présentent un maximum peu net vers 66 0/0 de thallium, correspondant au composé  $\text{PbTl}_2$ , Lewkonja (13), les spectres de rayons X ne montrent que les raies caractéristiques du plomb et du thallium, Milliam et Pauling (14), et les courbes représentant les volumes spécifiques en fonction de la composition ne présentent aucune singularité, Rolla (15).

Il n'y a pas de combinaison connue entre les oxydes de thallium et de plomb.

Les silicates de thallium  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Tl}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$  ont pu être obtenus en solution aqueuse, Westerberg et Viliers (16). La silice forme avec l'oxyde de plomb différents silicates, dont deux  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{PbO}$  et  $\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$  ont une existence bien établie. En outre le silicate  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$  existe probablement et le composé  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{PbO}$  se trouve dans la nature (barysilite), mais ne paraît avoir été obtenu avec certitude artificiellement, Krakau et Vachrameev (17), Creamer et Bunting (18), Kordes (19).

Les borates de thallium et de plomb semblent assez mal connus. Canneri et Morelli (20) ont montré l'existence des borates de thallium :  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Tl}_2\text{O}$  et  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ . Mazetti et De Carli (21) indiquent les borates de plomb  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ ,  $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ ,  $5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$  et  $3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ . Geller et Bunting (22) admettent les borates  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{PbO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{PbO}$ ,  $4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{PbO}$ , et  $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ .

On ne connaît pas d'aluminates anhydres de thallium ou de plomb.

Les singularités observées dans les variations de composition des alliages thallium-plomb en équilibre avec les silicates de thallium et de plomb pourraient être dues à la formation des composés  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{PbO}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{PbO}$ , ce qui contribuerait à expliquer les variations importantes de composition des alliages thallium-plomb au voisinage des compositions  $50\text{SiO}_2 \cdot 100(\text{Tl}_2\text{O} + \text{PbO})$  et  $100\text{SiO}_2 \cdot 100(\text{Tl}_2\text{O} + \text{PbO})$ .

Les changements d'équilibre observés par addition d'oxydes acides ( $\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$ ) auraient pour cause les différences de stabilité des composés formés. Les composés les plus stables (sels de thallium) ayant, toutes choses égales par ailleurs, moins tendance que les autres à donner par réduction le métal correspondant.

Les modifications qu'apportent au système  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} / \text{Tl} \cdot \text{Pb}$

l'addition d'oxyde de sodium, seraient dues à la formation de silicates de sodium (\*\*\*) plus stables que les silicates de thallium et de plomb. On observe en effet que par addition d'oxyde de sodium, l'équilibre évolue rapidement vers les valeurs qu'il a en l'absence de silice lorsque les oxydes de thallium et de plomb sont seuls en présence de l'alliage de thallium et de plomb. L'action de la silice est neutralisée par l'oxyde de sodium. Un phénomène du même ordre a lieu dans les systèmes où l'anhydride borique remplace la silice.

D'autre part on constate que l'adjonction des divers oxydes précédents ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) au système  $\text{Tl}_2\text{O} \cdot \text{PbO} / \text{Tl} \cdot \text{Tb}$  est loin de modifier au même degré l'équilibre. Tandis que l'alumine a assez peu d'effet, la silice et l'anhydride borique changent par contre profondément l'équilibre, l'action de l'anhydride borique étant toutefois nettement plus marquée que celle de la silice : lorsque la solution d'oxydes ou sels passe de la composition  $25 \text{Tl}_2\text{O} \cdot 75 \text{PbO}$  aux compositions  $150 \text{SiO}_2 (25 \text{Tl}_2\text{O} \cdot 75 \text{PbO})$  et  $140 \text{B}_2\text{O}_3 (25 \text{Tl}_2\text{O} \cdot 75 \text{PbO})$  la valeur du rapport  $\frac{\text{thallium}}{\text{plomb}}$  dans l'alliage passe respectivement de 7,1 (12,2 0/0 de plomb) à 0,72 (58 0/0 de plomb) [ $150 \text{SiO}_2$ ] et à 0,100 (90,9 0/0 de plomb), [ $140 \text{B}_2\text{O}_3$ ], soit des diminutions de 9,9 fois [ $150 \text{SiO}_2$ ] et 71 fois [ $140 \text{B}_2\text{O}_3$ ]. Le rapport  $\frac{\text{thallium}}{\text{plomb}}$  atteint même la valeur 0,051 (95 0/0 de plomb) pour la composition correspondante de la solution saline  $220 \text{B}_2\text{O}_3 (25 \text{Tl}_2\text{O} \cdot 75 \text{PbO})$ , soit une diminution de 130 fois environ.

L'anhydride borique serait d'après cela un oxyde ayant dans les conditions de l'expérience ( $900^\circ$ ) un caractère plus acide que la silice et surtout que l'alumine.

Les résultats trouvés avec les solutions salines riches en silice ou anhydride borique, sont à rapprocher de ceux obtenus par Lorenz et Schmidt (4) avec les chlorures de thallium et de plomb  $\text{TlCl}$  (50 0/0) et  $\text{PbCl}_2$  (50 0/0), le métal en équilibre à  $700^\circ$  avec cette solution est du plomb presque pur (98,2 0/0).

D'après les résultats précédents, il est permis de penser que l'addition à l'alliage fondu d'un métal suffisamment noble pour ne pas réduire un des oxydes métalliques du système, permettrait dans les mêmes conditions de mettre en évidence des combinaisons éventuelles entre le métal ajouté et l'un des métaux du système.

Il y a donc là une méthode d'investigation susceptible d'apporter sur l'état des solutions aux températures élevées des renseignements précieux, complétant ceux obtenus par les précipitations et les séparations de phases liquides ou solides (oxydes ou sels) dans les verres ou sels fondus, Foëx (24), et par les mesures physiques effectuées sur les solutions aux températures élevées ou sur les produits trempés, Foëx (25 et 26).

(\*\*\*) KRACBK indique l'existence des silicates de sodium :  $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ,  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  (23).

## BIBLIOGRAPHIE

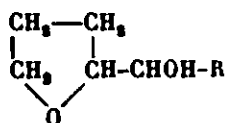
- (1) M. FOEX, *C. R.*, 1941, 212, 607.
- (2) W. JANDER et H. SENF, *Z. anorg. Chem.*, 1934, 217, 48.
- (3) W. JANDER et A. KRIEGER, *Z. anorg. Chem.*, 1937, 232, 39.
- (4) R. LORENZ et H. SCHMIDT, *Z. anorg. Chem.*, 1930, 187, 129.
- (5) R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.*, 1924, 134, 105; 1924, 138, 285.
- (6) I. VAN LAAR et R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.*, 1925, 145, 239.
- (7) OMODEI, *Atti Accad. Sienna*, 1890, 2, 515.
- (8) H. ENDO, *J. Inst. Metals*, 1923, 30, 121.
- (9) P. PASCAL et J. JOURNIAUX, *C. R.*, 1914, 158, 414.
- (10) A. L. DAY, R. B. SOSMAN et J. C. HOSTETTER, *Neues Jahrb. Min.*, 1915, 40, 132.
- (11) T. R. HOGNESS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 1621.
- (12) Y. MATUYAMA, *Science Repts Tohoku Univ.*, 1929, 18, 19.
- (13) LEWKONJA, *Z. anorg. Chem.*, 1907, 52, 452.
- (14) M. MILLIAM et L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 66.
- (15) L. ROLLA, *Gazz. Chim. Ital.*, 1915, 45, 185.
- (16) WESTERBERG et VILLERS, *Arki Kemi*, 1926, 26, 1.
- (17) K. A. KRAKAU et N. A. VACHRAMRW, *Keram. i Steklo*, 1932, 8, 42.
- (18) R. F. GELLER, A. S. CREAMER et E. N. BUNTING, *J. Research. Nat. Bur. Stand.*, 1934, 13, 237.
- (19) E. KORDES, *Z. anorg. Chem.*, 1939, 241, 1.
- (20) G. CANNERI et R. MORELLI, *Atti Accad. Lincei*, 1922, 31, 109.
- (21) MAZZETTI et DE CARLI, *Gazz. Chim. Ital.*, 1926, 56, 19.
- (22) R. F. GELLER et E. N. BUNTING, *J. Research. Nat. Bur. Stand.*, 1937, 18, 585.
- (23) F. C. KRACEK, *J. Phys. Chem.*, 1930, 34, 1583.
- (24) M. FOEX, *Annales de Chimie*, 1939, 11, 359.
- (25) M. FOEX, *C. R.*, 1939, 208, 278.
- (26) M. FOEX, *Bail. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1056.

(Institut de Chimie. Laboratoire de Chimie Minérale.)

### N° 79. — Méthode de préparation des triols-1.4.5; par R. PAUL.

(3.6.1941.)

es époxyalcools



qui, ainsi qu'on l'a montré précédemment, s'obtiennent aisément à partir du furfural, on peut obtenir dans de bonnes conditions les triols 1.4.5.



Dans cette note, on décrit la préparation et les propriétés du pentanetriol.1.4.5, de l'heptanetriol.1.4.5 et du nonanetriol.1.4.5.

On a vérifié en particulier que ces triols réagissaient sur l'acide periodique en accord avec l'équation de Malaprade.

Parmi les triols décrits jusqu'ici, on n'en connaît guère plus d'une douzaine possédant une chaîne linéaire; à l'exception des alcoylglycérines  $R\text{-CHOH-CHOH-CH}_2\text{OH}$  (1) et des méthylalcoylglycérines  $R\text{-CHOH-CHOH-CHOH-CH}_3$  (2) étudiées par R. Delaby, ce sont tous des corps difficilement accessibles et sur lesquels nous n'avons que très peu de renseignements.

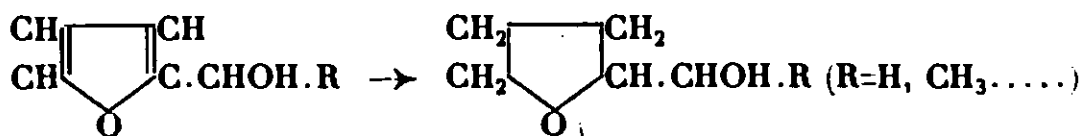
Le but du présent travail a été de mettre au point une méthode commode de préparation des triols-1.4.5 de formule générale :



L'étude des composés précédents est en effet particulièrement attrayante du fait de la position de deux hydroxyles en 1.4 et en 1.5; on peut donc espérer, que la cyclisation de ces triols fournira de précieux renseignements sur les conditions de formation des hétérocycles oxygénés à cinq et à six chaînons.

Le premier terme de cette série le pentanetriol-1.4.5 avait été préparé en 1932 à partir du pentène-4.ol.1 (3); les homologues de cet alcool éthylénique étant pratiquement inabordables, on a dû chercher une autre voie pour atteindre les homologues du pentanetriol.

Au cours de ces dernières années, divers travaux ont établi que les furylalcoylcarbinols — obtenus avec un bon rendement à partir du furfural — s'hydrogénaient facilement en présence de nickel de Raney (4).



Ce sont ces époxyalcools, éthers-oxydes internes des triols cherchés, que nous avons utilisés comme matières premières. On a d'abord essayé d'hydrolyser directement l'hétérocycle : les premiers résultats n'ayant pas été très nets, il a fallu, pour obtenir les triols, passer par l'intermédiaire des triacétates :



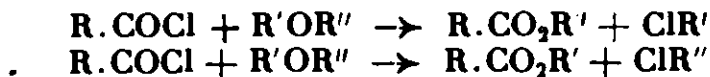
### *Ouverture de l'hétérocycle.*

Les triacétines précédentes peuvent s'obtenir directement par action de l'anhydride acétique et du chlorure de zinc sur les époxyalcools, ou mieux sur leurs esters acétiques. Les rendements sont acceptables et nous avons déjà décrit dans une note antérieure (5) l'application de cette technique à la préparation des esters suivants :

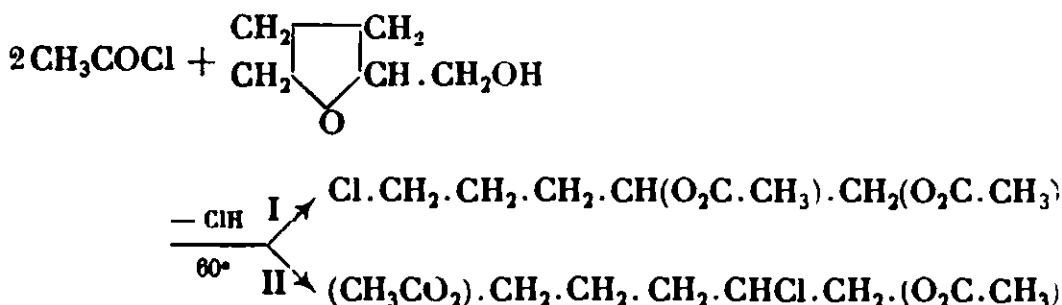
|                                       |            |
|---------------------------------------|------------|
| Triacétate du pentanetriol-1.4.5..... | Rdt 74 0/0 |
| — de l'hexanetriol-1.4.5.....         | — 67       |
| — de l'heptanetriol-1.4.5.....        | — 64       |
| — du nonanetriol-1.4.5.....           | — 75       |

L'inconvénient de cette méthode est d'exiger l'emploi de tubes scellés ou d'un autoclave, la réaction ne s'effectuant que vers 200°.

Or Descudé, dans un travail déjà ancien (6) a montré qu'en présence de chlorure de zinc, les chlorures d'acides réagissaient sur les éthers-oxydes suivant les deux réactions :



Ce mode de rupture de la liaison oxydique s'applique fort bien aux époxyalcools étudiés, sans qu'il soit nécessaire d'employer d'aussi fortes quantités de chlorure de zinc que Descudé. Une première molécule de chlorure d'acétyle conduit à l'acétate de l'époxyalcool et une seconde molécule provoque l'ouverture de l'hétérocycle.



La réaction, rapide, se fait vers 60° et les rendements sont excellents.

Le mélange des deux chlorodiacétines isomères distille pratiquement à point fixe; et comme l'oxydation, par le tétracétate de plomb, des chlorhydrines résultantes nous avait donné une quantité appréciable de chloro-4-butanal, nous avons cru tout d'abord que le produit d'ouverture de l'hétérocycle était formé uniquement du diacétate du chloro-1-pentanediol-4.5 (7).

Par la suite l'étude quantitative de l'oxydation des chlorhydrines par l'acide periodique, a montré que le produit de la réaction était en réalité un mélange des diacétates du chloro-1-pentanediol-4.5 (42 0/0) et du chloro-4-pentanediol-1.5 (58 0/0). Ces chiffres ne sont d'ailleurs donnés qu'à titre d'indication, car il est à prévoir que des variantes opératoires, mêmes légères, entraîneront une modification des proportions précédentes.

#### *Transformation des chloro-diacétines en triacétines.*

Cette seconde phase de la préparation des triols s'effectue sans difficultés en traitant le mélange des chlorodiacétines par l'acétate de potassium à 160°-170°.

Comme à cette température l'acétate de potassium agit souvent comme un alcali et entraîne le départ d'hydracide, on a trouvé qu'il était avantageux d'opérer en présence d'un peu d'anhydride acétique.

L'addition d'une faible quantité d'iodure de sodium, ainsi que l'a

constaté Wohl, dans des cas analogues (8) facilite la réaction, vraisemblablement par suite de la formation transitoire d'iodo-diacétates.

L'opération peut s'effectuer avec les chloro-diacétates bruts : on supprime ainsi des manipulations fastidieuses et on arrive ainsi aisément à des rendements de 90 0/0, rendements comptés à partir de l'époxyalcool initial.

### *Passage des triacétines aux triols*

Cette dernière phase se fait soit par saponification à l'aide de l'hydroxyde de baryum cristallisé fondu (P. F. de  $(\text{HO})_2\text{Ba} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  :  $105^\circ$ ), soit par alcoolyse.

La saponification barytique est rapide, mais l'isolement du triol est assez long, car il se trouve mélangé en fin de réaction à une masse importante d'acétate de baryum.

L'alcoolyse par le méthanol renfermant 1 0/0 d'acide chlorhydrique (méthode de L. Henry) (9) est au contraire la méthode de choix lorsqu'on veut préparer au laboratoire des quantités importantes de triol. Comme l'alcoolyse est un phénomène réversible, on utilise un fort excès de méthanol (6 à 9 mol. pour 1 mol. de triester); de plus on élimine d'une façon continue l'acétate de méthyle formé au cours de l'osiation. On augmente ainsi la vitesse de la réaction et du poids de l'acétate de méthyle recueilli, on peut juger à tout instant du degré de l'alcoolyse.

Les triols bruts ainsi obtenus sont suffisamment purs pour nombre d'applications; toutefois, lorsqu'on veut les purifier par distillation fractionnée, il est indispensable de neutraliser complètement leur acidité (acide employé comme catalyseur et traces d'acétines ayant subi une alcoolyse incomplète). Sans cette précaution, une partie du triol se déshydraterait à la distillation en redonnant un oxyde interne.

On se fera une idée de la marche de ces réactions en considérant le bilan de la préparation du pentanetriol-1.4.5. L'hydrogénation du furfural en alcool tétrahydrofurfurylique a pu être réalisée avec un rendement de 90 0/0 : la transformation de cet alcool en triacétate du pentanetriol se fait avec un rendement de 90 0/0; quant au rendement de la saponification, il atteint 92 0/0.

Il est donc possible, du moins au laboratoire, d'obtenir le pentanetriol à partir du furfural avec un rendement de plus de 70 0/0. Ce triol est donc très abordable, et l'on peut envisager son emploi pour diverses synthèses.

### *Propriétés des triols étudiés.*

Des trois triols préparés, le pentanetriol-1.4.5, l'heptanetriol-1.4.5 et le nonanetriol-1.4.5, ce dernier seul a pu être obtenu cristallisé. L'éloignement d'un des hydroxyles semble donc contrarier la formation de cristaux, puisque dans la série des alcoylglycérines, les triols sont solides au-delà du terme en  $\text{C}_5$  (1).



Le pentanetriol possède une saveur nettement sucrée; celle de l'heptanetriol est sucrée, puis amère; quant au nonanetriol sa saveur est extrêmement amère.

Ils sont hygroscopiques, mais à un degré moindre que le glycérol; leur affinité pour l'eau va en décroissant au fur et à mesure que le poids moléculaire augmente.

### *Réactions analytiques.*

G. Denigès avait proposé autrefois un certain nombre de réactions colorées pour identifier la glycérine ordinaire, réactions qui, en fait, appartiennent aux produits de l'oxydation du glycérol par l'eau de brome. R. Delaby, reprenant cette étude avec les alcoyl-glycérines montra que les colorations observées provenaient vraisemblablement du glyoxal, et en outre qu'un très petit nombre seulement étaient spécifiques du glycérol (10).

Il a paru intéressant d'examiner comparativement avec le glycérol, les réactions données par les triols qui viennent d'être préparés.

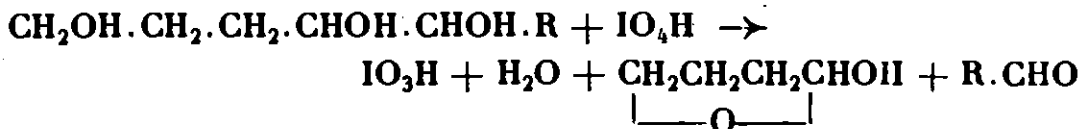
Ainsi que l'avait constaté M. Delaby, la réaction de la codéine demeure seule spécifique de la glycérine et si cette réaction appartient au glyoxal, il faut admettre que de tous les triols examinés, le glycérol est le seul à être oxydé en glyoxal, dans les conditions où ont été effectués ces essais.

### *Oxydation par l'acide periodique.*

Les travaux de Malaprade (11) puis de Fleury (12) ont établi que l'acide periodique oxydait les diols vicinaux selon le schéma :



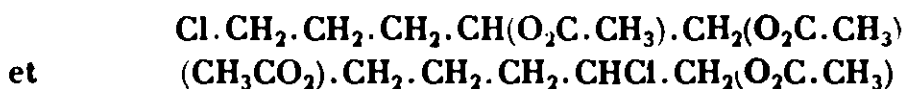
La détermination de l'acide periodique consommé et le dosage des aldéhydes formés, ont montré que les triols-1.4.5 réagissaient régulièrement selon l'équation de Malaprade.



Ces résultats nous ont permis par la suite de déterminer la constitution de certains dérivés de ces triols et d'étudier les différences de réactivité entre les divers hydroxyles du pentanetriol (13).

### **PARTIE EXPÉRIMENTALE.**

Les époxyalcools utilisés comme matières premières ont été obtenus comme on l'a indiqué dans une note précédente (4).

*Diacétates des chloropentanediois.*

1° *Préparation à partir de l'acétate de tétrahydrofurfuryle.* — Dans un ballon de 500 cm<sup>3</sup> muni d'un bon réfrigérant ascendant, on introduit 72 g d'acétate de tétrahydrofurfuryle, 0,1 g de chlorure de zinc fraîchement fondu et 51 g de chlorure d'acétyle pur (M + 30 0/0). On maintient le tout pendant 3 ou 4 heures à une douce ébullition (60° à 70°). Le mélange s'est coloré en brun foncé.

Après avoir chassé le chlorure d'acétyle en excès, on rectifie le produit dans le vide; il distille 7 g d'acétate inaltéré et 88,5 g de chlorodiacétines.

Le rendement brut est de 80 0/0; compte tenu de l'ester tétrahydrofurfurylique récupéré, il est de 88 0/0.

2° *Préparation à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique.* — Sur 20,4 g d'alcool tétrahydrofurfurylique pur, additionné d'une trace de chlorure de zinc fondu, on fait tomber goutte à goutte et en agitant 20 g de chlorure d'acétyle. Le mélange s'échauffe et le gaz chlorhydrique se dégage régulièrement. Quand ce dégagement a cessé on ajoute en une seule fois 20 g de chlorure d'acétyle et on chauffe à reflux pendant 4 heures à 70°.

A la distillation on recueille 3 g d'acétate inaltéré et 39,5 g de chlorodiacétine. Rendement : 89 0/0.

3° *Propriétés.* — Le produit des réactions précédentes bout à 154°-155° sous 15 (corr.) et n'a pu être fractionné par distillation.

Liquide incolore, assez mobile et possédant une légère odeur acétique. Presqu'insoluble dans l'eau; il dissout le soufre, l'éthylcellulose...; il est miscible en toutes proportions à l'huile de lin :

$$D_{44,5}^{20} = 1,151 \quad N_{D,5}^{20} = 1,44822 \quad RM = 51,93 \text{ calc.} \quad RM = 51,78 \text{ trouvée}$$

Dosage du chlore. — Cl 15,81 trouvé  
Cl 15,93 calculé pour C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>Cl.

4° *Détermination de la composition du mélange.*

a) *Alcoololyse des chlorodiacétines.* — On distille très lentement (voir plus bas, alcoololyse des triacétates) un mélange de 68 g de chlorodiacétates avec 68 g de méthanol renfermant 1 0/0 de gaz chlorhydrique; au bout de 6 heures on a recueilli 48 g de liquide bouillant au-dessous de 55°. La quantité théorique d'acétate de méthyle serait de 45,3 g.

Le mélange est alors évaporé dans le vide, au-dessous de 70°; le résidu obtenu, pesant 42 g (théorie 42,3 g) contient 23,88 0/0 de chlore, alors que la théorie exige pour un chloropentanediol 25,60 0/0.

Il est impossible de rectifier le produit : dès 100°, en effet, ces chlorhydrines perdent de l'acide chlorhydrique en redonnant l'alcool tétrahydrofurfuryllique.

La purification a donc été conduite d'une autre façon. Le produit résultant de l'alcoololyse, débarrassé de l'excès de méthanol comme il

vient d'être dit, est dissout dans trois fois son volume d'éther, et la solution est abandonnée plusieurs jours sur du charbon actif.

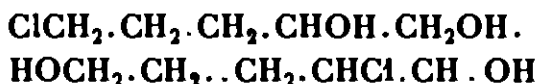
Après filtration et élimination de l'éther, le résidu huileux est laissé deux ou trois jours dans le vide phosphorique.

La composition et les constantes du liquide ambré ainsi obtenu correspondent bien à celles d'un chloropentanediol  $C_5H_{11}O_2Cl$  :

$$D_{15}^{20} = 1,194 \quad N_D^{20} = 1,48257 \quad RM = 33,10 \text{ trouvée} \quad RM = 33,21 \text{ calculée}$$

Dosage du chlore. — Cl 25,23 trouvé Cl 25,60 calculé pour  $C_5H_{11}O_2Cl$ .

Nous allons montrer qu'il s'agit en réalité d'un mélange des deux monochlorhydrines :



b) Oxydation des chlorhydrines au moyen de l'acide periodique.

Chacun des essais suivants a été effectué sur 10 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse renfermant par litre 7,983 g des chlorhydrines précédentes. Les conditions expérimentales étaient celles qui seront décrites un peu plus loin.

| Durée de l'essai | Mol. d'acide periodique<br>consommées | Mol. d'aldéhydes<br>formées |
|------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| 10 minutes       | 0,402                                 | 0,893                       |
| 4 heures         | 0,410                                 | 0,918                       |
| 24 heures        | 0,422                                 | 0,940                       |

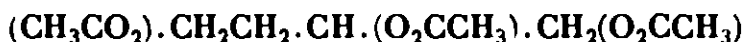
Si nous admettons, ce qui est très vraisemblable, que l'acide periodique agit sur les monochlorhydrines comme sur les triols, on voit que le mélange des chlorhydrines étudiées comportait :

|                                                                                  |        |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Chloro,pentanediol, $ClCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2OH$ ..... | 42 0/0 |
| Chloro,pentanediol, $HOCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHCl \cdot CH_2OH$ ..... | 58 0/0 |

puisque seul le premier isomère, possédant deux hydroxyles en  $\alpha$ , est oxydable par l'acide periodique.

En gros, il se forme deux molécules d'aldéhydes pour une molécule d'acide periodique consommé ; si les chiffres trouvés sont un peu supérieurs à ce nombre, ceci n'a rien de suprenant. Les aldéhydes ont été dosés en effet par voie acidimétrique, au moyen du chlorhydrate d'hydroxylamine. On a constaté depuis que le chloro-4-butanal donnait des solutions aqueuses légèrement acides ; et, d'autre part, la chlorhydrine  $HO(CH_2)_3CHCl \cdot CH_2OH$ , qui ne participe pas à l'oxydation perd très facilement de l'acide chlorhydrique sous l'influence des alcalis. Il s'ensuit que la quantité d'hydroxyde utilisée au cours du titrage sera toujours un peu supérieure à la quantité théorique.

#### *Triacétate du pentanetriol-1.4.5.*



Nous avons déjà décrit deux méthodes de préparation de ce composé, l'une résultant de l'application des réactions classiques

(bromuration, puis action d'un acétate sur le dibromure) au pentène-4-ol-1 (3), l'autre, utilisant l'action de l'anhydride acétique sur l'alcool tétrahydrofurfurylique (5) (14).

Ces deux méthodes nous semblent moins avantageuses que la suivante :

1° On chauffe pendant 9 heures à 150° un mélange de 22,2 g des diacétines des chloropentanediois avec 15 g d'acétate de potassium fraîchement fondu et 1 g d'iodure de sodium; on ajoute suffisamment d'anhydride acétique pour fluidifier la masse et on agite mécaniquement pendant toute la durée de l'opération.

Le produit de la réaction est épuisé à l'éther sur un entonnoir de Buchner; le résidu salin est dissout dans l'eau et la solution est extraite également à l'éther.

Par rectification des extraits étherés on recueille :

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Chlorodiacétate inaltéré ..... | 1 g    |
| Triacétate .....               | 22,6 g |

ce qui correspond à un rendement de 91 0/0.

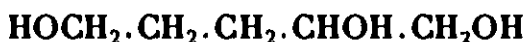
2° On a constaté par la suite qu'il n'était nullement nécessaire d'isoler les chlorodiacétates : le produit brut convient parfaitement.

15,3 g d'alcool tétrahydrofurfurylique sont traités dans les conditions exposées plus haut par 40 g de chlorure d'acétyle. La réaction terminée, on chasse l'excès de chlorure d'acétyle et au résidu on ajoute 22 g d'acétate de potassium fondu, pulvérisé; l'opération est poursuivie comme on vient de l'indiquer.

On isole ainsi 33,5 g de triacétate de pentanetriol; le rendement, compté à partir de l'alcool tétrahydrofurfurylique, est donc de 90 0/0.

Le triacétate obtenu par cette technique, est identique au produit déjà décrit (Eb<sub>20</sub> : 173°-176°  $d_{4}^{20} = 1,112$  N<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4369).

#### *Pentanetriol 1-4-5.*



Disposant ainsi de quantités importantes de triacétate du pentanetriol, nous avons pu préciser les conditions de préparation de ce triol, et en compléter l'étude qui avait été faite autrefois.

1) Alcoolyse du triacétate.

70 g d'ester triacétique sont chauffés à l'ébullition avec 70 g de méthanol (renfermant 0,7 g de gaz chlorhydrique) dans un ballon surmonté d'une longue colonne munie d'un rétrogradateur.

Le chauffage est réglé de telle façon que le thermomètre du rétrogradateur ne monte pas au-delà de 55°.

Dans ces conditions, il a distillé pendant la première heure, 49 g d'acétate de méthyle, pendant la seconde 11 g et 5 g seulement pendant la troisième. On a donc recueilli au total 65 g d'acétate de méthyle, la quantité théorique correspondant au triacétate mis en œuvre étant de 63 g.

Le résidu de l'alcoolyse, débarrassé de l'excès de méthanol a été

rectifié directement : on constate qu'il se forme un peu d'alcool tétrahydrofurfurylique, et on a isolé seulement 22 g de pentanetriol. Rendement 64 0/0.

La formation de l'alcool tétrahydrofurfurylique provient de la cyclisation du triol sous l'influence de l'acidité du milieu.

Par la suite, chaque fois qu'une distillation du triol a été reconnue nécessaire, on a eu soin de traiter le produit brut de l'alcoololyse par une quantité d'hydroxyde de baryum suffisante pour neutraliser l'acidité. On n'observe plus de cyclisation et le rendement est excellent.

Le pentanetriol brut venu de l'alcoololyse est d'ailleurs suffisamment pur pour nombre d'applications (oxydation, alcoylation....) : il suffit de l'abandonner quelques jours dans le vide phosphorique pour le débarrasser des dernières traces de méthanol. (\*)

Un essai portant sur 250 g de triacétate nous a donné ainsi 120 g de triol (théorie : 122 g)

## 2) Saponification.

On chauffe pendant trois à quatre heures, à une douce ébullition 49 g<sup>2</sup> de triacétate avec 104 g d'hydroxyde de baruym cristallisé  $(\text{HO})_2\text{Ba} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (P. F. : 105°).

Le liquide homogène est saturé de gaz carbonique à 100°, pour précipiter l'excès de baryte et sans filtrer, on chasse l'eau dans le vide.

La bouillie cristalline est alors épuisée à l'alcool absolu bouillant : de l'extrait alcoolique on isole par rectification 23 g de glycérine pure passant entre 1 à 2°. Rendement : 920/0.

Les constantes de l'échantillon obtenu sont exactement celles que j'avais déjà indiquées (3) [pour le triol préparé à partir du pentène. 4 ol. 1 :

$\text{Eb}_b = 164^\circ\text{--}168^\circ$   $D_{40}^{20} = 1,144$   $N_D^{20} = 1,47711$   $\text{RM} = 29,64$  trouvée  $\text{RM} = 29,86$  calculée

Dosage d'hydrogène mobile. — H 2,37 trouvé H 2,50 calculé pour  $\text{C}_5\text{H}_8(\text{OH})_3$ .

## *Diacétates des chloroheptanediols.*



On les a préparés par action du chlorure d'acétyle en présence de chlorure de zinc, soit sur l'acétate de l'époxy 1.4-heptanol-5, soit sur l'époxyalcool lui-même. Cette dernière voie est d'ailleurs préférable.

13 g d'époxy-1.4-heptanol-5, traités comme dans le cas des chlorodiacétates du pentanetriol, ont donné 4 g d'acétate de l'époxyalcool et 19 g de diacétates des chloroheptanediols. Le rendement brut est de 76 0/0 ; si l'on tient compte de l'acétate récupéré, il atteint 99 0/0.

(\*) Il faut noter que la distillation de petites quantités de triol s'accompagne de pertes notables du fait de la grande viscosité du produit, dont une certaine quantité adhère par capillarité au réfrigérant et au séparateur.

On voit que l'ouverture du cycle dans l'époxy-1.4-heptanol-5 : est plus difficile que dans le cas de l'époxy-1.4-pentanol-5 : la même observation avait déjà été faite au cours de l'étude de l'action de l'anhydride acétique sur ces deux alcools.

Le mélange des deux chlorodiacétates bout à 151-152° sous 13 mm et n'a pu être résolu par distillation fractionnée :

$$D_{16}^I = 1'106 \quad N_{16}^I = 1,44892 \quad RM = 61,15 \text{ calc.} \quad RM = 60,75 \text{ trouvée}$$

Dosage de chlore. — Cl 14,35 trouvé      Cl 14,17 calculé pour  $C_{11}H_{11}O_2Cl$

***Triacétate de l'Heptanetriol-1.4.5.***



On l'a obtenu par l'intermédiaire des chlorodiacétates comme dans le cas du triacétate du pentanetriol.

13 g d'époxy-1.4-heptanol-5 ont donné ainsi 3 g 7 d'acétate inaltéré, et 18 g de triacétate de l'heptanetriol. Rendement brut 650/0.

Les constantes du produit obtenu sont en bon accord avec celles que nous avons déjà indiquées pour le triester préparé par une autre méthode ( $E_{b,2} = 169-170^\circ$   $D_{4}^{25} = 1,076$   $N_D^{20} = 1,4493$  (5).

**Heptanetriol-1.4.5**

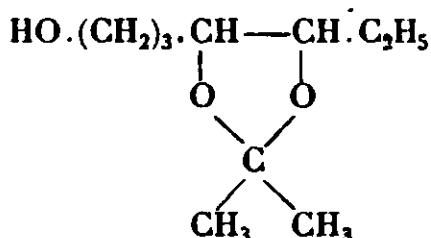


Sa préparation, à partir de son triacétate, a été effectuée dans les mêmes conditions que celles du pentanetriol.

### 1) Alcoololyse.

60 g de triacétate traités par 60 g de méthanol (renfermant 10/0 de gaz chlorhydrique) ont donné au bout de 4 heures 49 g d'acétate de méthyle (théorie 48 g 6). Le résidu, neutralisé par la quantité suffisante d'hydroxyde de baryum, donne par distillation sous basse pression 31 g de triol (Rendement 95 0/0).

Il importe d'employer dans cette alcoololyse (comme dans les autres d'ailleurs) un alcool exempt d'acétone; dans un essai effectué avec un alcool commercial impur, on a retrouvé une bonne partie de l'acétone combinée au triol. L'isopropylidène-acétal de l'heptanetriol-1.4.5.



est un liquide incolore, insoluble dans l'eau et bouillant à 131-132° sous 15 mm ( $D_4^{25} = 0,986$   $N_D^{25} = 1,44612$   $R_M = 50,85$  trouvée.  $R_M = 51,01$  calculée).

## 2) Saponification.

A partir de 55 g de triacétate et de 105 g d'hydroxyde de baryum cristallisé, on a obtenu 27 g de triol distillant de 165° à 170° sous 5 mm. Rendement 90 0/0.

L'heptanetriol-1.4.5 est un liquide incolore, encore plus visqueux que le pentanetriol. Vers -25° il se prend en une masse vitreuse, dure et transparente; il peut alors être facilement pulvérisé.

Il est très soluble dans l'eau et hygroscopique; sa saveur, brulante, est d'abord sucrée, puis amère.

Sa grande viscosité et son affinité pour l'eau rendent très difficiles la détermination de ses constantes.

Il bout à 159° sous 3 mm, 161-162° sous 4 mm.

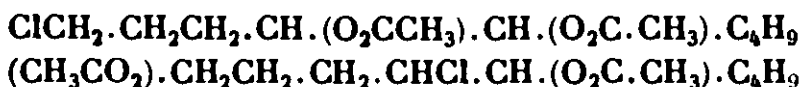
$D_{44}^{20} = 1,084$   $N_D^{20} = 1,47891$   $RM = 38,6$  trouvé  $RM = 39,1$  calculé

Dosage d'hydrogène mobile (Zerewitnof). — H 2,08 trouvé H 2,03 calculé pour  $C_7H_{12}(OH)_3$ .

*Phényluréthane*. — On a chauffé pendant 2 h à 100° dans un tube à essai scellé 1 g 48 d'heptanetriol avec 4 g d'isocyanate de phényle. Le mélange devient rapidement homogène; il apparaît bientôt des houppes cristallines qui finissent par envahir tout le tube.

Après plusieurs cristallisations dans le benzène on obtient des cristaux microscopiques, incolores, fusibles à 179°-180° (proj.).

Dosage d'azote. — N 8,06 trouvé N 8,31 calculé pour  $C_{20}H_{31}O_4N_2$ .

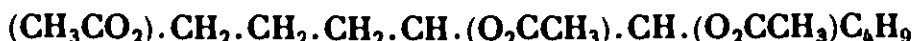
*Diacétates des chlorononanediols*

A partir de 15,8 g d'époxy-1.4-nonanol-5 on a isolé 26 g de chlorodiacétates. Rendement 93 0/0.

Le mélange des deux isomères bout à 169° sous 12 mm,

$D_{44}^{20} = 1,088$   $N_D^{20} = 1,45042$   $RM = 70,13$  trouvé  $RM = 70,41$  calculé

Dosage de chlore. — Cl 12,91 trouvé Cl 12,74 calculé pour  $C_{13}H_{23}O_4Cl$

*Triacétate da nonanetriol-1.4.5.*

15,8 g d'époxy-1.4-nonanol-5 traités dans les conditions indiquées pour le triacétate du pentanetriol ont donné 6,7 g d'acétine inaltérée et 18,2 g de triacétate de l'heptanetriol. Rendement brut: 60 0/0; compte-tenu de l'acétine récupéré, le rendement est de 90 0/0.

Ce triacétate ( $Eb_4 = 147-148^\circ$ ) avait déjà été préparé par une autre voie (5).

*Nonanetriol-1.4.5*

Ce triol a été obtenu dans les mêmes conditions que ses deux homologues inférieurs.

## 1) Alcoololyse.

33 g de triacétate ont donné au bout de 3 heures d'ébullition avec 30 g de méthanol (à 10/0 de ClH), 25,5 g d'acétate de méthyle (théorie 26 g.)

Après évaporation de l'excès d'alcool et neutralisation de l'acidité du résidu, on obtient 17 g de triol brut, qui après deux distillations donne 15 g de produit pur.

## 2) Saponification.

A partir de 48 g de triacétate et de 82 g d'hydroxyde de baryum, on a recueilli 24 g de triol.

Le nonanetriol-1.4.5, qui constitue le seul triol en  $C_9$  à chaîne linéaire connue jusqu'ici, bout à 168-169° sous 3 mm.

Il cristallise rapidement en fines aiguilles groupées en rosaces : il fond peu nettement à 57-59° (proj.). Sans doute s'agit-il d'un mélange de stéréoisomères.

Soluble dans l'eau, il se dissout également dans le benzène d'où on le précipite à l'état cristallin, par addition d'éther de pétrole. Sa saveur est très amère.

Dosage d'hydrogène mobile (Zerewitnoff). — H 1,64 trouvé H 1,70 calculé pour  $C_9H_{17}(OH)_3$ .

*Phényluréthane.* — Préparée comme dans le cas précédent et recristallisée dans le benzène, elle se présente sous forme de fins cristaux fusibles à : 169°.

Dosage d'azote. — N 7,82 trouvé N 7,88 calculé pour  $C_{20}H_{31}O_6N_3$ .

*Réactions analytiques des triols.*

Nous renvoyons au travail de M. Delaby (10) pour la préparation des réactifs et la conduite des essais d'oxydation ; ensuivant exactement les indications de cet auteur, nous avons obtenu les résustats suivants :

| Réactif                                  | Coloration obtenue avec : |                                      |                    |                   |
|------------------------------------------|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|-------------------|
|                                          | Glycerol                  | Pentanetriol 1-4-5                   | Heptanetriol 1-4-5 | Nonanetriol 1-4-5 |
| 1. — Oxydation par l'eau du brome.       |                           |                                      |                    |                   |
| Codéine                                  | bleu-vert                 | rouge-cerise                         | brun foncé         | brun clair        |
| Resorcine                                | rouge<br>(stable)         | rouge<br>(virant rapidement au brun) | rouge              | rouge orangé      |
| Tymol                                    | bordeaux                  | rouge-violet                         | orangé             | jaune             |
| Naphtol                                  | vert émeraude             | brun-vert                            | brun               | brun              |
| (présentent une même fluorescence verte) |                           |                                      |                    |                   |
| 2. — Oxydation par le brome naissant.    |                           |                                      |                    |                   |
| Ac. salicylique                          | améthyste                 | rouge cerise                         | brun rouge         | brun rouge        |
| Gaïacol                                  | bleu franc                | bleu violet                          | brun               | brun-rouge        |

Ainsi que l'avait observé M. Delaby dans le cas des alcoylglycérols, seules les réactions données par la codéine et le galacol paraissent spécifiques du glycerol. Cependant, avec ce dernier réactif, il semble que glycérol et pentanetriol pourraient être assez facilement confondus.

Par contre, l'acide salicylique qui donne sensiblement la même



coloration avec le glycérol et le méthylglycérol, permet de distinguer aisément le glycérol du pentanetriol et de ses homologues.

On a remarqué, en outre, que l'eau de brome était décolorée bien plus rapidement par les triols-1.4.5 que par le glycérol; dans le cas de ce dernier triol et du pentanetriol, la solution obtenue après oxydation au moyen de l'eau de brome est limpide; avec l'heptanetriol et le nonanetriol, au contraire, les solutions sont troubles.

### *Hygroscopicité comparée du glycérol et des triols-1.4.5.*

Les essais suivants ont été faits pour comparer seulement l'hygroscopicité des triols-1.4.5 avec celle du glycérol.

On a introduit dans quatre capsules identiques, 0,01 mol. de glycérol, de pentanetriol, d'heptanetriol et de nonanetriol. Les capsules ont été disposées symétriquement au-dessus d'un cristalliseur plein d'eau et le tout, recouvert d'une cloche, a été abandonné à la température du laboratoire.

Dans le tableau suivant, le chiffre mentionné dans la colonne 1 exprime le nombre de molécules d'eau, fixées en fonction du temps par une molécule de triol; le chiffre de la colonne 2 indique le poids d'eau en grammes, absorbé par 100 g de triol.

| Temps<br>en h | Glycerol |        | Pentanetriol |       | Heptanetriol |       | Nonanetriol |       |
|---------------|----------|--------|--------------|-------|--------------|-------|-------------|-------|
|               | 1        | 2      | 1            | 2     | 1            | 2     | 1           | 2     |
| 1             | 0,069    | 1,36   | 0,069        | 1,03  | 0,046        | 0,670 | 0,036       | 0,381 |
| 4             | 0,24     | 4,76   | 0,20         | 3,00  | 0,129        | 1,57  | 0,052       | 0,537 |
| 8             | 0,39     | 7,66   | 0,29         | 4,47  | 0,19         | 2,41  | 0,064       | 0,655 |
| 24            | 0,96     | 18,91  | 0,72         | 10,86 | 0,42         | 5,19  | 0,10        | 1,10  |
| 48            | 1,70     | 33,30  | 1,16         | 17,83 | 0,69         | 8,47  | 0,18        | 1,93  |
| 96            | 2,75     | 53,92  | 1,78         | 26,73 | 1,15         | 14,02 | 0,31        | 3,16  |
| 120           | 3,20     | 62,71  | 2,17         | 32,64 | 1,36         | 16,60 | 0,38        | 3,92  |
| 168           | 4,06     | 79,88  | 2,99         | 43,76 | 1,69         | 20,62 | 0,56        | 5,80  |
| 216           | 4,82     | 94,33  | 3,55         | 53,30 | 1,97         | 24,04 | 0,75        | 7,71  |
| 264           | 5,44     | 106,51 | 4,10         | 61,57 | 2,23         | 27,12 | 0,91        | 9,37  |
| 312           | 5,94     | 116,25 | 4,56         | 68,50 | 2,38         | 29,07 | 1,04        | 10,09 |

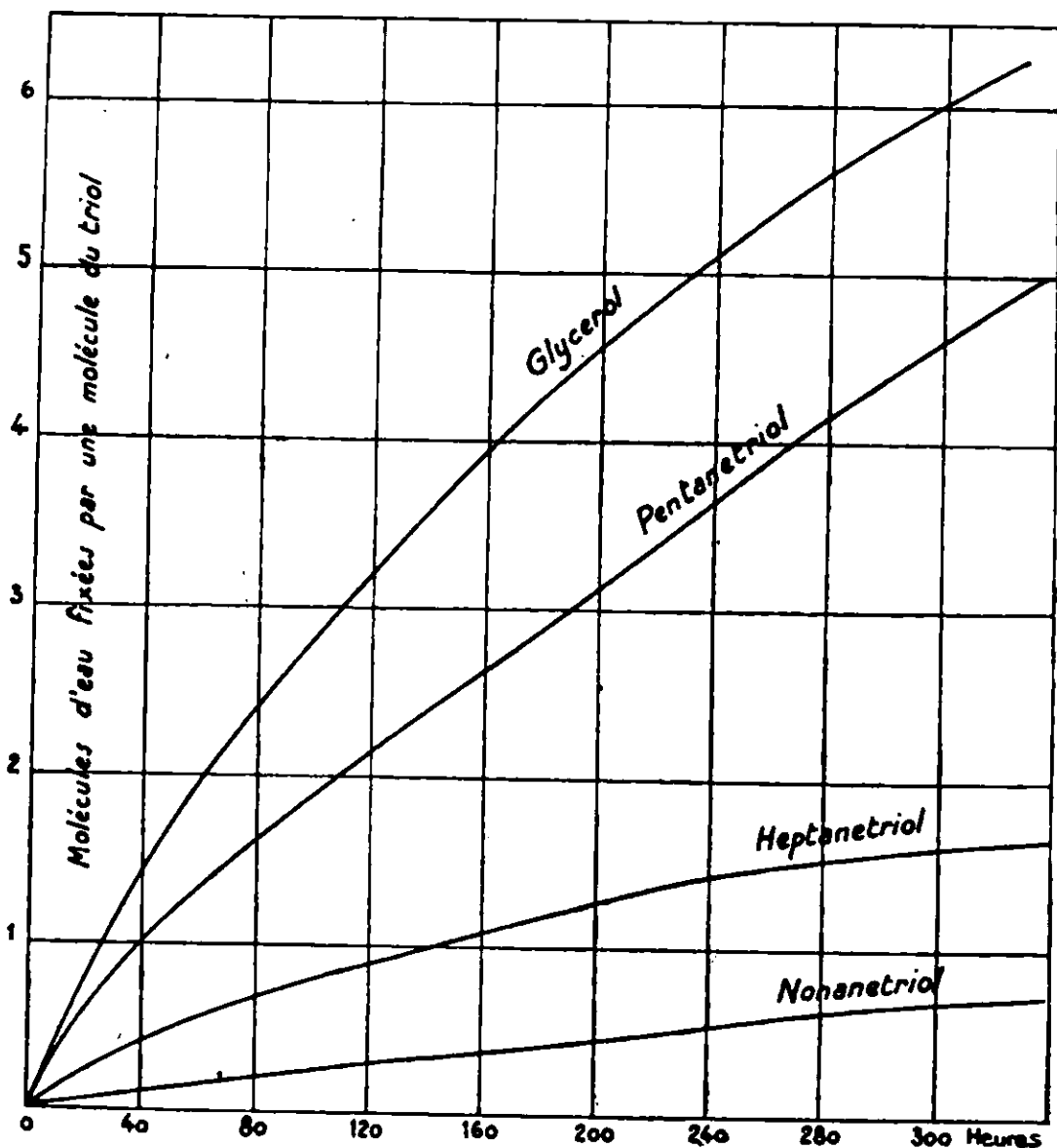
La température de la salle était passée de 6° à 12°; au moment des dernières pesées des moisissures étaient apparues à la surface du glycérol et du pentanetriol.

Graphiquement, les résultats précédents se traduisent par les courbes suivantes, ne présentant pas de discontinuité visible, ce qui semble indiquer qu'il ne forme pas d'hydrates définis. On voit que l'affinité de ces triols pour l'eau, diminue au fur et à mesure qu'augmente leur richesse en carbone.

### *Oxydation des triols-1.4.5 au moyen de l'acide periodique*

La solution d'acide periodique a été préparée en dissolvant 23 g de métaperiodate de potassium dans un litre d'eau renfermant 60 cm<sup>3</sup> d'acide sulfurique. On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à dissolution complète, et après refroidissement, on détermine le titre exact par voie iodométrique (d'après la réaction  $\text{IO}_4\text{H} + 7\text{IH} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{I}$ ).

A 10 cm<sup>3</sup> d'une telle solution, on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'une solution renfermant un peu moins d'un dixième de molécule gramme de triol par litre. Au bout d'un temps déterminé, on ajoute un léger excès d'iodure de sodium, et on titre l'iode libéré par le thiosulfate de sodium. On obtient ainsi la quantité d'acide periodique consommé.



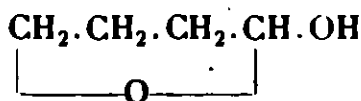
Le titrage des aldéhydes formés s'effectue ici très simplement : une fois l'acide periodique restant et l'acide iodique titrés iodométriquement, on neutralise la liqueur en présence de bleu de bromophénol. On ajoute alors 15 cm<sup>3</sup> d'une solution alcoolique N/5 de chlorhydrate d'hydroxylamine. La teinte du liquide vire au jaune; au bout de 12 heures on titre l'acide chlorhydrique libéré (avec une solution d'hydroxyde de sodium dont le titre a été établi par rapport à une solution chlorhydrique N/10, en présence de bleu de bromophénol). Une molécule d'hydracide correspond ainsi à une molécule d'aldéhyde.

Voici les résultats obtenus à 10°.

| Triol        | Durée de l'essai | Mol. d'I <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H utilisées<br>par mol. de triol | Mol. d'aldéhydes formées<br>par mol. de triol |
|--------------|------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Pentanetriol | 10 minutes       | 0,976                                                                 | 1,993                                         |
|              | 4 heures         | 0,985                                                                 | 1,993                                         |
|              | 24 heures        | 0,995                                                                 | 2,005                                         |
| Heptanetriol | 10 minutes       | 0,985                                                                 | —                                             |
|              | 4 heures         | 0,994                                                                 | 2,024                                         |
|              | 24 heures        | 1,023                                                                 | 1,986                                         |
| Nonanetriol  | 10 minutes       | 0,950                                                                 | —                                             |
|              | 4 heures         | 0,959                                                                 | 1,979                                         |
|              | 24 heures        | 0,998                                                                 | 1,986                                         |

Dans les limites de précision de cette méthode, on voit donc que l'oxydation d'une molécule de triol consomme, une molécule d'acide periodique et produit deux molécules d'aldéhydes.

Ceci montre que les triols-1.4.5 réagissent bien sur l'acide periodique selon l'équation de Malaprade, et aussi, que l'acide periodique, en solution diluée au moins, est sans action sur l'aldéhyde  $\gamma$ -hydroxybutyrique.



Nous étudierons dans une prochaine note quelques applications de ces résultats, ainsi que divers aldéhydes  $\gamma$ -substitués obtenus par oxydation des dérivés du pentanetriol.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. DELABY, *Ann. de Chimie* (9) 1923, 19, 275.
- (1) R. DELABY et G. MOREL, *Bull. Soc. Chim.*, (4) 1926, 39, 220.
- (3) R. PAUL, *Ann. de Chimie*, 1932, 18, 303.
- (4) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5) 1937, 4, 846.
- (5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, à l'impression.
- (6) DESCUDÉ, *Ann. de Chimie* (7) 1903, 29, 497.
- (7) R. PAUL, *C. R. Ac. des Sc.*, 1940, 211, 645.
- (8) A. WOHL, *Ber.*, 1906, 39, 1951.
- (9) L. HENRY, *Cent.*, 1907, 1, 1314.
- (10) R. DELABY, *Ann. de Chimie*, (9) 1923, 20, 33.
- (11) MALAPRADE, *Bull., Soc., Chim.*, (4) 1928, 43, 863. (5) 1931, 1, 833.
- (12) FLEURY et LANGE, *J. Pharm. et Chim.*, (8) 1933, 17, 196. 313 et 409.
- (13) R. PAUL, *C. R., Ac. des Sc.*, 1941, 212, 492.
- (14) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 53, 417.

(Faculté Libre des Sciences d'Angers).

## BIBLIOGRAPHIE

**Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Band I : Einstoff-polymerisation.** par F. KRCZIL, 1 vol. in-8°, XXX + 817 p., 11 fig., Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1940, br. 43 rmk., rel. 45 rmk.

Les phénomènes de polymérisation ont été longtemps considérés par les chimistes comme des réactions indésirables s'opposant à la préparation des corps organiques purs et aux opérations de synthèse. Ils sont maintenant à la base de fabrications industrielles des plus importantes et l'étude de ces processus complexes mérite certes qu'un spécialiste leur consacre un ouvrage.

Après une courte introduction relative à la polymérisation en général et à ses différents types, l'auteur étudie systématiquement, en plusieurs chapitres, les réactions particulières aux différents composés organiques : hydrocarbures, hydrocarbures halogénés, alcools phénols et thioalcools, aldéhydes, cétones, acides, etc.

Il est difficile d'analyser plus avant un tel ouvrage, dont la principale caractéristique est la part faite aux données bibliographiques. De nombreuses références, des index alphabétiques de brevets, auteurs et matières, permettront au lecteur de faire rapidement le point d'une réaction particulière et de trouver, dans l'ouvrage même, l'essentiel des résultats expérimentaux déjà obtenus.

Intéressant au plus haut chef tout spécialiste des questions de matières plastiques, ce premier volume d'une série consacrée à la technique de la polymérisation a été conçu sur un plan logique et simple et réalisé sous une forme agréable et complète.

**Experimentelle Einführung in die unorganische chemie :** par BILTZ H., 24-26. Aufl., 1 vol. in-8°, VIII + 189 p., 24 fig., 1 tabl., Walter de Gruyter und Co., édit., Berlin, 1940, rel. toile : 5,80 rmk.

Cette introduction expérimentale à la chimie minérale est présentée au jeune lecteur sous une forme simplifiée dont la lecture n'exige que des connaissances élémentaires mais lui permettra toutefois d'acquérir rapidement un solide bagage scientifique s'il a soin de suivre corrélativement, au laboratoire, l'enseignement pratique et les manipulations décrites dans ce manuel.

Après des conseils pratiques relatifs au comportement de l'étudiant dans un laboratoire, l'auteur résume les grandes lignes du

travail du verre et du montage des appareils, puis commence l'étude systématique des principaux éléments et de leurs combinaisons. Ça et là il intercale judicieusement de courts aperçus théoriques destinés à initier un débutant aux grandes lois de la chimie.

Cette nouvelle édition d'un ouvrage aujourd'hui classique en Allemagne, comporte de nombreuses additions concernant surtout la partie théorique. La partie analytique présente peu de changements et reste toujours excellente pour tout ce qui concerne les caractères des métaux et des métalloïdes. Ce petit manuel aura certainement les suffrages des étudiants et sera pour eux, au laboratoire comme chez eux, un guide très précieux.

**Ausführung qualitativer Analyen;** par Biltz W., 5 Aufl., 1 vol. in-8°, X + 180 p., 14 llg., 1 pl., Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig, 1940, br. 8,50 rmk., rel. toile : 9,60 rmk.

L'auteur de cet intéressant ouvrage s'est proposé de réhabiliter l'analyse « par voie sèche » et de montrer que les essais au chalumeau ou sur charbon étaient plus que des essais préalables et pouvaient, dans un grand nombre de cas, conduire à des résultats définitifs rendant superflus les procédés de l'analyse par « voie humide ». Il insiste bien sur le fait que les essais par voie sèche sont *indispensables* dans tous les cas, les méthodes usuelles, appliquées aux solutions, ne devant intervenir que là où les premiers sont, de par leur nature même, inopérants pour conduire au résultat cherché.

L'auteur, toutefois, reste sans parti pris et consacre aux deux tiers de son ouvrage, après avoir détaillé, dans une première partie, le mode opératoire à suivre pour tirer par voie sèche le plus de renseignements possible. Nous recommanderons spécialement ce début d'ouvrage, écrit par un adepte des méthodes par voie sèche et non par souci de la tradition qui veut que quelques courtes pages soient consacrées aux essais à la perle ou au petit tube...

La combinaison judicieuse des deux sortes d'essais permet de résoudre rapidement plusieurs problèmes analytiques simples, relatifs à des minéraux ou à des mélanges courants. Citons le chapitre spécial ayant trait à un certain nombre de métaux commerciaux ou d'alliages usuels.

La lecture de ce manuel original rafraîchira bien des vieux souvenirs et évoquera l'époque des anciens chimistes; le praticien conclura que, dans beaucoup de cas, les méthodes de naguère ne doivent pas céder le pas aux méthodes modernes et que le cerveau capable de bon sens et de jugement est toujours l'instrument de laboratoire le plus précieux.

**Die Entdeckung des reinen Nikotins im Jahre 1828 an der Universität Heidelberg durch Reimann und Posselt,** par P. KÖNIG, 1 vol., 90 p., in-8°, Arthur Geist Verlag, Brême, 1940, br. 5 rmk.

Les travaux de Reimann et Posselt relatifs à l'isolement de la nicotine pure par le premier et à la première étude physiologique

du nouvel alcaloïde par le second sont en général peu connus. Le manuscrit de Posselt, non imprimé par son auteur était même considéré comme perdu.

Un heureux hasard l'ayant fait retrouver en 1938, l'auteur du présent ouvrage a estimé utile de publier les deux mémoires de Reimann et de Posselt afin de donner une juste publicité au travail de ces deux savants, intitulé « Le tabac, sa chimie et sa physiologie » et qui, répondant à une question posée par l'Université d'Heidelberg, avait été primé par le grand-duc de Bade.

La reproduction de leurs deux mémoires est accompagnée de leurs biographies et d'un exposé des recherches de Corioli, de Vauquelin et de Hersbstadt, qui avaient précédé les leurs.

**Les poids atomiques**, par M. GUICHARD, 1 vol. in-8°, 161 p., phot., fig., Gauthier-Villars, édit., Paris, 1941, br. 50 fr.

Le Professeur Guichard a réuni dans cet ouvrage de la collection des « Classiques de la Découverte Scientifique » certains mémoires particulièrement importants relatifs à la détermination des poids atomiques : le mémoire de Dumas et Stas sur le poids atomique du carbone; quelques publications de Stas, où ce savant expose ses idées sur la détermination des poids atomiques, des observations précises sur la purification de l'argent et sur la synthèse du chlorure d'argent; le mémoire de Marignac sur la détermination des poids atomiques du chlore, du potassium, de l'argent et une étude critique de la loi de Prout; des mémoires de Guye et de ses élèves sur l'analyse des composés oxygénés de l'azote, par une méthode directe, conduisant à une correction importante du poids atomique de l'azote, et quelques extraits des études critiques de Guye et de son école sur les erreurs qui subsistent dans les déterminations de poids atomiques et le moyen de les éliminer; enfin, quelques pages de Th.-W. Richards sur les mesures de poids atomiques exécutées au Laboratoire de l'Université de Harward.

Cet ouvrage comme tous ceux de cette collection a le mérite de vulgariser des pages de chimie où les divers auteurs cités examinent dans le moindre détail les causes d'erreurs inhérentes à leurs déterminations et qui doivent être connues de tous ceux qui veulent vraiment faire de la recherche; il présente un autre avantage au point de vue philosophie chimique : celui de montrer comment une hypothèse, celle de Prout, peut susciter de multiples travaux et quelles ont été les réactions des savants devant l'apparente discordance entre cette hypothèse et les résultats d'expériences initialement entreprises pour la vérifier : Stass la rejetant avec désinvolture, Marignac estimant au contraire qu'il n'y avait pas de raisons décisives de la repousser et formulant par une intuition remarquable les raisons qui devaient plus tard la justifier.

---

# TABLE ALPHABETIQUE DES AUTEURS

## A

- Amiel (J.).** Et. du moment magnétique de l'ion cuivrique, 348. — Remarques au sujet d'une note de M. Ch. Paquot sur la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures éthyléniques, 646. — Sur les concentrations des produits intermédiaires qui apparaissent au cours des combustions lentes, 650.
- Arragon (G.).** *Voy.* Khouvine (γ).
- Aubonrg (M.).** *Voy.* Leman (A.).
- Austerweil (G.).** Mécanisme des échanges d'ions, 546.

## B

- Badoche (M.).** Chaleurs de combustion du phénol, du *m*-crésol et de leurs éthers, 212.
- Bayer (F.).** Analyse des gaz, 628.
- Bertrand (D.).** Microrecherche du Gallium, 581.
- Bertrand (P.).** *Voy.* Dangoumau (A.).
- Biquard (D.).** Et. spectrale de qq. cétones (Effet Raman et sp. d'absorpt. U. V.). Influence des radicaux C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 55. — Contribution à l'étude spectrale de quelques cétones (Effet Raman et spectres d'absorption U. V.). Sur les stéréoisomères des α et β-décalones, 725.
- Bignard (D.) et Grammaticakis (P.).** Et. absorpt. ds l'U. V. moyen de qq. dér. alcoylés des pyrazolones, 246. — Et. absorpt. ds l'U. V. moyen de qq. dér. alcoylés des pyrazolones, 254.
- Boullé (A.).** Métaphosphates de Ca, 349.
- Bourdiol. Caleagni et Ducasse.** Synth. de la diacétone alcool (méthyl-2-pentanol-2-one-4). Déshydratat. de la diacétone-alcool. Hydrogénat. de l'oxyde de mésityle, 375.
- Bourstyn (M.).** Syst. oxydo-réducteurs de l'iode et de ses dér., 533.

— Rech. de Al en présence de Gl, 540.

**Bnn-Hol (M.).** Sur les phthaléines, 165.

**Bnu-Hol. Voy.** Janicaud (P.).

## C

**Cagniant. Voy.** Janicaud (P.).

**Caleagni. Voy.** Bourdiol.

**Carrière (E.), Coiter (H.).** Obtention des vanadates de lithium par voie humide, 691. — Préparation par voie sèche de vanadates alcalins et de baryum, 692. — Préparation par voie sèche de niobates alcalins, 693.

**Chablay (A.). Voy.** Gault (H.).

**Chambon (M.).** Nouvelle méthode gazométrique de dosage du potassium, 700.

**Champetier (G.) et Foëx (M.).** Et. aux rayons X de la nitration du coton par l'acide nitrique en vapeurs, 115.

**Chariot (G.).** Nouveaux indicateurs de PH, 220. — Iode de ses dér. indicateurs d'oxydo-réduction, 222.

**Chauvois (L.).** D'Arsonval. Une vie. Une époque, 628.

**Chovin (P.).** Rech. sur les lactones colorées. Sur deux isomères de l'oxindigo la dibenzo-naphtyrone et l'isoxindigo, 645.

**Cognan (M.).** Contribution à l'étude des esters formylacétiques, 125. — Condensation de divers esters phénylacétiques avec le formiate d'éthyle, 157.

**Cognan (M.). Voy.** Gault (H.).

**Commission de Réforme de la nomenclature de chimie inorganique** (Jorissen (W.-P.), Bassett (H.), Damiens (A.), Fichter (F.), Remy (H.). 814.

**Commission des atomes de l'Union Internationale de Chimie** (Aston (F.-W.), Bohr (N.), Hahn (O.), Harkins (W.-I.), Joliot (F.), Mulliken (R.-S.), Oliphant (M.-L.), 831.

**Commission des poids atomiques de l'Union Internationale de Chimie** (Baxter (G.-P.), Guichard (M.), Honigschmid (O.), Whitlaw-Gray R.), 835-840.

**Compagnon.** *Voy.* Délépine (M.).  
**Courtois (J.).** *Voy.* Fleury (P.).

## D

**Dangouman (A.).** Dosage du sel ds les pains ordinaires et de régime, 488. — Détermination de l'amidon ds les pains, 489. — Dosage du sucre ds les biscuits, 489.

**Dangouman (A.) et Bertrand (P.).** — Détection du germe ds les farines panifiables, 487.

**Darmois (R.).** Exposé: la contribution du deuterium à la chimie organique, 445.

**Darmon (M.).** Isomérisat. de qq. époxydes à fonction éther oxyde dér. du phénylglycide primaire, 414. — Act. de la chaleur sur le phénylglycide secondaire, 419.

**Darmon (M.), Weill (P.).** Isomérisat. du phénylglycide, 405.

**Délépine (M.).** Exposé: sur l'histoire de l'ac. racémique et du mot racémique, 463. — Rech. dosage des éléments autres que C, H, N et O ds les substances organiques, 685.

**Délépine (M.) et Compagnon.** Propriété diénique de l'éthyl-4-époxy-1'.7-octadiène-2.6 lu diméthyl-2.6-propényl-3-dihydro-5.6-(1.2-pyran), 649.

**Delwaille (M.-L.), François (P.).** Constitut. des sol. alcooliques de chlorure et de bromure stanneux, 651.

**Delwaille (M.-L.).** *Voy.* François (F.).

**Deremaux (Ch.).** *Voy.* Leman (A.).

**Dubrisay (R.).** Exposé: Sur les produits mouillants, 479.

**Ducasse.** *Voy.* Bourdiol.

**Dulon (R.).** *Voy.* Dupont (G.).

**Dupont (G.).** Carburants de remplacement, 348. — Les carburants de remplacement, 629.

**Dupont (G.), Dulou (R.), Thuet (C.).** Isomérisat. et polymérisat. du pinène par les terres activées, 891.

**Dupont (C.), Lombard (R.).** Hydrogénat. de l'acétylène, 851. — Hydrogénat. de l'acétylène, 349.

**Dupont (C.), Thuet (C.), Dulou (R.).** Isomérisation et polymérisation du pinène par les terres activées, 481.

**Durbet (L.).** *Voy.* Lespagnol (A.).  
**Duval (G.), Lecomte (J.).** Spectres d'absorption infrarouge d'hydroxydes métalliques, 713.

## F

**Fleury (P.), Courtois (J.).** Recherche sur le diosephosphate. Son oxydation en ac. phosphoglycolique. Prép. et propr. de cet ac., 69. — Recherche sur le diosephosphate. Hydrolyse chimique et diastasi-que, 75. — Rech. sur le diosephosphate. Applications analytiques de l'hydrolyse ac. du diosephosphate à la minéralisat. du P. des glycérophosphates. Rech. des glycérophosphates ds les inositolphosphates, 397.

**Foex (M.).** Nitration de la cellulose par les vapeurs de NO<sub>2</sub>H, 381. — Prop. des cotons nitrés par NO<sub>2</sub>H en vapeurs, 390. — Equilibres aux températures élevées ds les déplacements de métaux au sein de sol. d'oxydes et de sels fondus. Cas des all. Ti-Pb fondus en équilibre avec les oxydes, silicates ou borates fondus de Ti et de Pb, 897.

**Poëx (M.).** *Voy.* Champetier (G.).

**François (F.), Delwaille (M.-L.).** Structure du pentachlorure d'antimoine, 651.

**François (F.).** *Voy.* Delwaille (M.-L.).

**Fréon (P.).** Pouvoir rotatoire ds les dér. organiques du deutérium, 645.

**Freymann (R.).** *Voy.* Lecomte (J.).

**Funk (H.).** Préparation des métaux au laboratoire, 627.

## G

**Gatet (L.), Gènevois (L.).** Pouvoir réducteur des vins, 485.

**Gault (H.).** Notice nécrologique de E.-E. Biais, 269.

**Gault (H.), Chablay.** Et. des phénomènes d'acidolyse. Relat. entre l'acidolyse et l'estérification, 483.

**Gault (H.), Cognan (H.).** Condensation de l'ester phénylformylacétique avec le formaldéhyde, 140.

**Gault (H.), Hiong (K.-W.).** Rech. ds la série de la cyclohexanone, 482.

**Gautier (J.-A.).** Act. halogénante de l'oxychlorure de phosphore



sur qq. amino-éthanois à azote nucléaire, 348.

**Génevois (L.).** Culture du soja en Gironde, 484.

**Génevois (L.).** Voy. Gatet (L.).

**Goutarel (R.).** Voy. Janot (M.-M.).

**Grammaticakis (P.).** Contribution à l'étude spect. des dér. azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques. II. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines, 38. — Et. spect. des dér. azotés de qq. aldéhydes et cétones aromatiques. N-alcoyl et N-acidyl-arylaldoximes, 101. — Et. spectrale des dér. azotés de qq. ald. et cétones aromatiques. Phénylhydrazones et semicarbazones. Oximes, O-benzyl-oximes, N-benzyl-imines, 427.

**Grammaticakis (P.).** Voy. Biquard (D.).

**Gros (R.).** Réduction des arsénates par le gaz sulfureux en vue de leur dosage, 521.

**Grumes (M<sup>me</sup> H.).** Voy. Ramart-Lucas (M<sup>me</sup> P.).

**Gaérin (H.-P.).** Sur les arsénates alcalino-terreux. Etude du syst.  $As_2O_3 \cdot OCa \cdot OH$ , entre 17° et 90°, 481.

**Gaillaumin (Ch.-O.).** A propos du micro Dumas. Sur un dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'intervention du Kipp, 52.

**Gniter (H.).** Voy. Carrière (E.).

## H

**Halasz (A.).** Ethers et esters du glycol et de l'aldéhyde glycolique, 170.

**Halasz (A.) Rovisa (S.).** Ethers et esters du glycol et de l'ald. glycolique, 185.

**Hiong (K.-W.).** Voy. Gault (H.).

## J

**Janicaud (P.), Cagniaut, Rim-Hol.** Contribution à la chimie des médicaments antilépreux, 483.

**Janot (M.-M.), Goutarel (R.).** Pouvoir rotatoire de la carynanthéine crist. et de son chlorhydrate, 625.

**Jolibois (P.).** Sur l'hydrogène naissant, 645.

## K

**Khonvine (Y.), Arragon (G.).** Oxydation des oses par l'acide périodique, 676.

## L

**Lantié (R.).** Volume moléculaire des cristaux, 86.

**Lecomte (J.), Freymann (R.).** Sp. d'absorption I.R. des amides, 601. Sp. d'absorpt. I. R. des amides. Amides aliphatiques et aromatiques, 612. — Sp. absorpt. I. R. des sels d'uranium, 622.

**Lecomte (J.).** Voy. Duval (C.).

**Leman (A.).** Purification de l'ac. dihydroxy-1.7-naphtalène-sulfonique-3 (ac. Dioxy-6), 576.

**Leman (A.) Aubourg (M.).** Remarques sur le dosage de la cellulose, 652.

**Leman (A.), Deremanx.** Oxydation permanganique du naphtalène et de ses dérivés, 652.

**Lespagnol (A.), Durbet (L.).** Prép. de dér. de la benzoxazolone, 651.

**Lespagnol (A.) et Merville (R.).** Débromuration par l'iodure de sodium de composés organ. possédant deux atomes en position relative- $\alpha$ , 651.

**Letort (M.).** Cinétique chimique. Analyse du mécanisme de la Réaction globale, 351.

**Loisy (R.).** Principe d'une méth. d'étude de la porosité. Nature de l'absorpt. de l'eau par les charbons actifs, 347. — Fusion de l'eau et du benzène fixés sur deux corps poreux, 348. — Nature de l'absorption de l'eau par les charbons actifs, 654. — Conservat. des charbons actifs humides en présence d'oxygène. Rech. sur le point de transformat. entre les limites de la température ambiante, 347. — Mesures de vitesses d'absorption de l'eau par divers produits desséchants, 583. — Note sur le principe d'une méthode d'étude de la porosité, 589. — Rech. d'un point de transformation des charbons actifs humides entre les limites de la température ambiante, 590.

**Lombard.** Voy. Dupont (G.).

**Losao H (N.).** Nouvelle synthèse totale de l'alcoolcimène, 479, 519.

## M

- Martynoff (M.).** *Voy.* Ramart-Lucas (M<sup>me</sup> P.).
- Marschalk (Ch.).** Synth. de dér. aromatiques polynucléaires à struct. linéaire. Dér. de l'heptacène et de l'octacène, 354.
- Merville (E.).** *Voy.* Lespagnol (A.).
- Mesnard (P.).** *Voy.* Vitte (G.).
- Montagne (M.), Roch (M.).** Condensat. des éthers  $\alpha$ -bromés avec les éthers sels en présence de Mg, 349.
- Montlgnie (E.).** Act. de l'iode sur le cuivre et sur le mercure, 202. — Réactions entre solides, 209. — Action du phosphore blanc sur une solution glycinée de potasse. Obtention du phosphore solide  $P_4H_4$ , 541. — Et. des iodures d'arsenic et d'antimoine, 542. — Présence de stérols ds les dattes, 545.
- Morette.** Sur deux arséniures de vanadium, 650.

## P

- Paquot (Ch.).** Oxydat. des carbures cyclohexéniques, 646. — Oxydation des carbures cyclohexéniques, 695.
- Paul (R.).** Ouverture des cycles hydrofuraniques à l'aide de l'anhydride acétique. Alcools et ac. à noyau hydrofuranique, 369. — Act. du nickel de Raney sur les alcools, 507. — Méth. de prép. des triols-1.4.5, 911.
- Petit (G.).** Cinétique chimique : Théorie du processus chimique simple, 351. — Exposé de cinétique chimique, 745.
- Pierron (P.).** Préparation des hypochlorites à l'état solide, étude de quelques-unes de leurs propriétés, 660. — Action de l'anhydride hypochloreux et du chlore sur les hypochlorites solides, 664.
- Poremski.** *Voy.* Sannié (Ch.).
- Prévost (Ch.).** Déshydratation des alcools éthyléniques linéaires, 89.

## R

- Ramart-Lucas (M<sup>me</sup> P.).** Struct. des colorants hydroxylés du triphényl - méthane d'après leurs spectres d'absorpt., 865.

- Ramart - Lucas (M<sup>me</sup> P.), Grumer (M<sup>me</sup>) et Martynoff (M.).** Structure des colorants acridiniques d'après sp. d'absorption. Et. spect. des sels et des bases d'acridinium, 228. — Structure des colorants acridiniques d'après leurs spectres d'absorption. Et. spectrale des aminoacridines, 554.
- Ramart - Lucas (M<sup>me</sup> P.), Martynoff (M.).** Struct. et absorpt. des colorants hydroxylés du triphénylméthane. Sur la soi-disant tautomérie du parahydroxytriphénylcarbinol, 882.
- Roch (M.).** *Voy.* Montagne (M.).
- Rovira (S.).** *Voy.* Halasz (A.).

## S

- Sannié (Ch.), Poremsky,** Exposé : Sur les spectres Raman des ac.  $\alpha$ -aminés, 480. — Spectres Raman et constitution des peptides. Spectres Raman des acides aminés, 702.

## T

- Taradoire (F.).** Rech. de  $SO_2$  en présence de vapeurs d'iode de chlorure au bromure de soufre, 856. — Act. du bioxyde de chlore sur le soufre, 860.
- Tchitchibabine (A.-E.).** Lactone de l'ac.  $\gamma$ -hydroxypimélique et quelques-uns de ses dérivés, 670.
- Thuet (G.).** *Voy.* Dupont (G.).
- Truchet (R.).** Huile de Tournesol, 352.

## V

- Vitte (G.), Mesnard (P.).** Prép. du chlorure d'éthylmercure, 351, 579.

## W

- Weill (P.).** *Voy.* Darmon (M.).

# TABLE ANALYTIQUE DES MATIERES

**Acétines (Di-) (Chloro-).** Transformat. en triacétines, 913.  
 — (Tri-). Transformat. des chlorodiacétines, 913.  
**Acétique (Formyl-).** Et. Ester formylacétique sodé, 130.  
 — (Esters). Et., 125. — Condensat. d'une mol. avec 2 mol. de formaldéhyde, 133. — Condensat. avec l'acétaldéhyde, 138.  
**Acétone-alcool (Di-).** Synth. deshydratant, 375.  
**Acétylène.** Hydrogénat., 349. — Hydrogénat., 851.  
**Acides à noyau hydrofuranique.** Et., 369.  
**N-Acetyl-aryldoxime.** Et. spectrale, 101.  
**Aoridane.** Prép., propr., 245.  
**Aoridines (Amino-).** Et. spectrale, 554.  
 — (3.6 - Diamino-). Influence du solvant, de la dilution et des alcalis sur l'équilibre des formes que peuvent prendre les 3.6-diamino-acridines, 562. — Prép. et purificat., 573.  
 — (3.6-Diamino-2.7-diméthyl-). Prép., propr., 574.  
 — (3.6-Diamino-2.7-diméthyl-9-phényl-). Prép., propr., 574.  
 — (3.6-Bis-diméthylamino-). Prép., propr., 574.  
 — (10-Méthyl-9-phényl-9-cyan-9.10-dihydro-). Prép., propr., 245.  
 — (10-Méthyl-9-phényl-9-éthoxy-9.10-dihydro-). Prép., propr., 245.  
 — (10-Méthyl-9-phényl-9-oxy-9.10-dihydro-). Prép., propr., 245.  
**Acridinium.** Et. spect. des sels et des bases, 228.  
 — (10-Méthyl-9-phényl-). Chlorure. Prép., propr., 245.  
**Adsorption.** Fusion de l'eau et du benzène fixés sur deux corps poreux, 596.  
**Alcools éthyléniques.** Et. Déshydratation. 89.

**Alcools à noyau hydrofuranique.** Et., 369.  
**N-Alcoylaryldoxime.** Et. spectrale, 101.  
**Aldéhydes.** Et. spectrale de qq. ald. aromatiques, 427.  
 — aromatiques. Prép., propr., 101.  
**Aldoses.** Oxydation par l'ac. périodique, 683.  
**Aldoximes.** Et. spectrale, 40.  
**Aliphatique (Aryl-).** Et. du radical, 175.  
**Allophanate.** Prép., propr., 179.  
**Aluminium.** Rech. Al. en présence de glucinium, 540.  
 — (Oxyde). Et. du syst. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PbO/Tl.Pb, 908.  
**Amides.** Sp. absorption I. R., 601.  
 — aliphatiques. Sp. d'absorption I. R., 612.  
 — aromatiques. Sp. d'absorption I. R., 612.  
**Aminoacides.** Sp. Raman des ac. α-aminés, 702. — Absorpt. U. V., 704. — Sp. I. R., 704.  
**Analyse.** Rech. dos. des éléments autres que C, H, N et O ds les subst. organ., 685.  
**Anisaldoxime (n-Acetyl-).** Prép., propr., 114.  
**p-Anisidine (n-Phénylacetyl-).** Prép. condensat. avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de Na, 162.  
**Anisol.** Chaleur de combustion, 217.  
**Antimoine (Iodure).** Et., 542.  
 — (Pentachlorure). Struct., 651.  
**Appareils.** Dispositif simple permettant avec sécurité de supprimer l'intervention du Kipp dans le Micro-Dumas, 52.  
**Argent (Hypochlorite).** Prép. à l'état solide, 662.  
**Arsénates.** Réduction des arsénates par SO<sub>2</sub> en vue de leur dosage, 521.  
**Arsenic.** Syst. sulfure d'arsenic-magnésie. Syst. sulfure d'arsenic-oxyde de bismuth. Syst. sulfure d'arsenic oxyde de mercure. Syst.

sulfure d'arsenic-minium. Syst. sulfure d'arsenic-oxyde de molybdène, 210. — Rech. dos. ds les subst. organ., 689.

— (Iodure). Et., 542.

**Arylaldoxime** (*n*-Acétyl-). Prép., propr., 114.

— (*N*-Aminoformyl-). Prép., propr., 113.

**Arylique**. Et. du radical, 175.

**Asotique** (Ac.). Nitrat. de la cellulose par les vapeurs, 381.

## B

**Baryum** (Phosphoglycolate). Prép., propr., 70.

— (Vanadate). Prép. par voie sèche, 692.

**Benzaldimine** (*n*-Benzyl-*m*-méthoxy-). Prép., propr., 51.

— (*n*-Benzyl-*o*-méthoxy-). Prép., propr., 51.

— (*n*-Benzyl-*p*-méthoxy-). Prép., propr., 51.

— (*n*-Benzyl-*m*-méthyl-). Prép., propr., 51.

— (*N*-Benzyl-*o*-méthyl-). Prép., propr., 51.

— (*n*-Benzyl-*p*-méthyl-). Prép., propr., 51.

**Benzaldoxime** (*n*-Acétyl-). Prép., propr., 114.

— (*N*-Aminoformyl-). Prép., propr., 114.

— (*o*-Benzyl-*m*-méthoxy-). Prép., propr., 49.

— (*o*-Benzyl-*o*-méthoxy-). Prép., propr., 49.

— (*o*-Benzyl-*p*-méthoxy-). Prép., propr., 49.

— (*o*-Benzyl-*m*-méthyl-). Prép., propr., 49.

— (*o*-Benzyl-*p*-méthyl-). Prép., propr., 49.

— (*o*-Méthoxy-). Prép., propr., 47.

— (*m*-Méthyl-). Prép., propr., 47.

— (*o*-Méthyl-). Prép., propr., 47.

— (*p*-Méthyl-). Prép., propr., 47.

— (*N*( $\alpha$ (*p*-Méthylphényl)propyl-). Prép., propr., 113.

— (*N*( $\alpha$ -Phényl-propyl-). Prép., propr., 113.

**Benzène**. Fusion de l'eau et du benzène fixé sur deux corps poreux, 348.

— (*m*-Méthoxy-3-méthyl-1-). Prép., propr., 217.

**Benzisoxazol**. Prép., propr., 114.

**Benzoflavine**. Prép., propr., ét., 574.  
**Benzoïque** (2(3,6-bis-Diméthylaminoacridyl-9-)) (Ac.). Prép., propr., 575.

**Benzoxazolone**. Prép. de dér., 651.

**N-Benzyl-arylaldimine**. Spect. absorpt., 45.

**N-Benzyl-arylaldoximes**. Prép., propr., 110.

**Benzylcétone** (Ethyl-). Prép., propr., 67.

— (Méthyl-). Prép., propr., 66.

**Benzyle** (Phénylacétate). Prép., 157.  
— Condensat. avec le formiate d'éthyle, 158.

**N-Benzyl-imine**, 38.

**O-Benzyl-oximes**. Et. spectrale, 38.

**Benzylxytropique** (Ald.). Essai de prép., 425.

**Bétaines**. Sp. Raman, 710.

**Bibliographie**. Analyse des gaz, 628. — Analyse qualitative, 927.

— Analyse quantitative à l'aide des stilliréactions, 264. — Analyse quantitative minérale à l'aide des stilliréactions, 264. — Analyse quantitative, 926. — Combustion et combustibles, 743. — D'Arsonval. Une vie. Une époque, 628. — Forces créatrices de la chimie, 739. — Introd. à la chimie minérale, 926. — Kursen Lehrbuch der Physikalischen chemie, 120. — La pratique de la microanalyse quantitative, 266. — Le bois carburant, 738. — Le papier, 743. — Les poids atomiques, 928. — Manuel pratique de chimie minérale, 267. — Parfums naturels, essences concrètes, résinoides, huiles et pom-mades, 740. — Analyse quantitative. Analyse électrochimique, 740. — Pratique de la microanalyse quantitative, 266. — Préparation des métaux au laboratoire, 627. — Travaux du Kaiser-Wilhelm-Institut, 744. — Travaux pour l'isolement de la nicotine à l'université d'Heidelberg en 1928 par Reimann et Posselt, 927. — Travaux récents d'analyse et synth. organ. chimie des parfums, 741.

**Bismuth**. Syst. sulfure d'arsenic-oxyde de bismuth, 210.

**Bore** (Oxyde). Et. du syst. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. PbO/Ti<sub>2</sub>Pb, 908.

**Bornyle** (Iso-) (Acétate). Essai d'obtention directe, 896.

**Butanol** (Méthyl-3-). Act. du nickel de Raney, 508.

**Butanol-2**. Act. du nickel de Raney, 515.

## C

- Calcium** (Métaphosphates). Rech., 349.
- Camphène**. Act. de la terre activée, 896.
- Carburants**. Carburants de remplacement, 629.
- Cellulose**. Remarques sur le dosage, 652. — Nitrat. par les vapeurs d'ac. azotique, 381.
- Cellulose (Nitro-)**. Prop. des cotons nitrés par  $\text{NO}_2\text{H}$  en vapeurs, 390.
- Cétones**. Et. spect. de qq. cétones aromatiques, 427. — Effet Raman. Sp. absorpt. U. V., 725.
- **aromatiques**. Prép., propr., 101.
- Cétoles**. Oxydation par l'ac. périodique, 680.
- Cétoximes**. Spect. absorpt., 41.
- Charbons actifs**. Nature de l'absorpt. de l'eau, 347. — Rech. d'un point de transformation des charbons actifs humides entre les limites de la température ambiante, 590. — Conservation des charbons actifs humides en présence d'oxygène, 592. — Nature de l'absorption de l'eau, 654. — Conservat. des charbons humides en présence d'oxygène. Point de transformation entre les limites de la température ambiante, 347.
- Chlore**. Act. sur les hypochlorites solides, 664.
- (Bioxyde). Act. sur le chlore, 860.
- Chloreux (Hypo-)** (Anh.). Act. sur les hypochlorites solides, 664.
- Cinétique chimique**. Analyse du mécanisme de la Réaction globale, 351. — Théorie du processus chimique simple, 746.
- Cinnamique** (Alc.) (Ethers oxydes). Prép., 418.
- Colorants**. Struct. des colorants acridiniques d'après leurs spect. d'absorption, 554. — Struct. des colorants hydroxylés du triphénylméthane d'après leurs spectres d'absorpt., 865. — Colorants acridiniques. Struct. d'après leurs spectres d'absorption, 228.
- Combustions lentes**. Concentrations des produits intermédiaires qui apparaissent au cours des combustions lentes, 650.
- Corynanthéine**. Pouvoir rotatoire de corynanthéine crist., 625.
- (Chlorhydrate). Pouvoir rotatoire, 625.
- Coton**. Et. aux rayons X de la

- nitration du coton par  $\text{NO}_2\text{H}$  en vapeurs, 115.
- m-Crésol**. Chaleur de combustion du m-crésol et de ses éthers, 212.
- Cristaux**. Volume moléculaire, 86.
- Cuivre**. Act. de l'iode, 202.
- Cycles hydrofuraniques**. Ouverture par l'anh. acétique, 369.
- **hydropyraniques**. Ouverture par l'anh. acétique, 369.
- Cyclohexène**. Autooxydat. oxydat. catalytique en présence de phthalocyanine de Ni, 695. — Oxydat. catalytique du cyclohexène en sol. acétique, 697.
- (*Ethyl-*). Oxydat. catalytique, 699.
- ( $\Delta$ , *Ethyl-1-*). Oxydat. catalytique, 697.
- Cyclohexéniques** (Carbures. Oxydat. 646. — Oxydat., 695.

## D

- Dattes**. Présence de stérols, 545.
- Débromuration**. Débromuration par l'iodure de sodium de composés organ. possédant deux atomes de brome en position relative  $\alpha$ , 651.
- $\alpha$ -Décalones**. Stéréoisomères, 725.
- $\alpha$ -Décalone** (Cis). Prép., purificat., 737.
- $\alpha$ -Décalone** (Trans). Prép., purificat., 737.
- $\beta$ -Décalones**. Stéréoisomères, 725.
- $\beta$ -Décalone** (Cis.). Prép. purificat., 736.
- $\beta$ -Décalone** (Trans). Prép., purificat., 736.
- Décanol-2**. Act. du nickel de Raney, 516.
- Dérivés aromatiques**. Synth. des dér. polynucléaires à struct. linéaire, 354.
- Deutérium**. Pouvoir rotat. ds les dér. organ. du deutérium, 645.
- Diols**. Oxydat. par l'ac. périodique, 915.
- Diosephosphate**. Rech., 69. — Hydrolyse chimique et diastasique, 75. — Rech. Applicat. analytique de l'hydrolyse ac. à la minéralisat. par voie humide du P. des glycérophosphates et à la rech. des glycéro-phosphates ds les inositolphosphates, 397.

## E

- Eau**. Fusion de l'eau et du benzène fixé sur deux corps poreux, 348. — Mesures de vitesses d'absorption

de l'eau par divers produits desséchants, 583.

**Epoxydes.** Et. époxydes à fonct. alcool et à fonct. acide, 370. — Isomérisat. de qq. époxydes à fonction éther-oxyde dér. du phénylglycide primaire, 414. — Prép., 420.

**Equilibre chimique.** Equilibres aux températures élevées des déplacements de métaux au sein des sol. d'oxydes et de sels fondus, 897.

**Ethanol.** Act. du nickel de Raney, 507.

— (*Alcozy-*). Prép., 175.

— (*Amino-*). Act. halogénante de  $\text{POCl}_3$ , 348.

— (*Lauryloxy-*). Prép., propr., 181.

— (*Phényloxy-*). Prép., propr., 183.

— (*Phénylpropyl-*). Prép., propr., 179.

**Ethers  $\alpha$ -bromés.** Condensat. avec les éthers sels en présence de Mg, 349.

**Ethers sels.** Condensat. avec les éthers  $\alpha$ -bromés en présence de Mg., 349.

**Ethoxytropique (Ald.).** Prép., 422.

**Ethyle (Formiate).** Condensat. avec les esters phénylacétiques, 157.

— (*Lévulate*). Phénylhydrazone. Prép., propr., 253.

— (*Phénylacétylsalicylate*). Prép. Condensat. avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de Na, 161.

— (*Tétrahydropyromucate*). Prép., propr., 372.

— (*Tétrahydrofurylpropionate*). Prép., propr., 372.

**Ethyléniques (Hydrocarbures).** Remarque au sujet d'une note sur la cinétique de l'oxydation, 646.

**Exposés.** Carburants de remplacement, 348. — Cinétique chimique. Analyse du mécanisme de la Réact. globale, 351. — Cinétique chimique. Théorie du processus chimique simple, 745. — Dédoublément optique de l'acide epoxy-2.6-heptène-3-carboxylique 3 et ses dérivés, 33. — Diffusion du Molybdène dans la terre arable, 124. — Identification des nitriles par hydrolyse au moyen de la potasse diéthylène glycolique ou glycérolrique, 33. — Microrecherche du Gallium, 124. — Recherches dans la série du pentacène, 34. — Recherches sur le diosephosphate. I. Son oxydation en ac. phosphoglycolique, préparation et propriétés de cet acide, 29. — Recherches sur le diose-

phosphate. II. Hydrolyse chimique et diastasique, 29. — Réduction des arsénates par  $\text{SO}_2$  en vue de leur dosage, 124. — Sur les polymères de l'isobutanol, 35.

## F

**Flavéosine (Tétraméthyl-).** Prép., propr. ét., 575.

**Formaldéhyde.** Condensat. avec l'ester phénylformyl-acétique, 140.

## G

**Gallium.** Microrecherche du Gallium, 581.

**Glycérol.** Hygroscopicité comparée avec les triols-1.4.5, 923.

**Glycérophosphates.** Minéralisat. par voie humide du P., 397.

**Glycide (Phényl).** Prép., propr., 407.

— (Ether benzylique). Et., 417.

— (Ether éthylique). Et., 416.

— (Ether méthylique). Isomérisat., 420.

— (Ether oxyde méthylique). Et., 416.

**Glycol.** Ethers. Esters, 170. — Monoesters, 188.

— (Acétate). Prép., propr., 189.

— (Benzoate). Prép., propr., 191.

— (Butanoate). Prép., propr., 190.

— (Formiate). Prép., propr., 189.

— (Monophénylacétate). Prép., propr., 195.

— (Pélargonate). Prép., propr., 191.

**Glycolique (Aldéhyde).** Ethers. Esters, 170. — Ethers, 185.

## H

**Halogènes.** Rech. dos. des subst. organ., 689.

**Heptacène.** Synth. dér., 354.

— (*Dihydro-*). Synth. du bleu-violet, 363. — Synth. de l'orangé, 364.

— (*Hexahydro-*). Synth., 362.

— (*Tétrahydro-*). Synth., 362.

**Heptacène-diquinone (6.17.9.14-).** Synth., 361.

— (*Tétrachloro-*). Déshalogénat., 360. — Synth., 360.

— (*Tétraoxy-*). Prép., propr., 358.

— (5.18.6.17.7.16.9.14) (*Tétraoxy-*) Synth., 357.

— (*Tétrap-toluido-*). Synth., 361.

**Heptacène-quinone (6.17.7.16.8.15-)** (*Tétraoxy-*). Synth., 356.

— (5.18.6.17.7.16-) (*Tétraoxy*-). Synth., 355.  
**Heptacène-tétrakinone** (9.14.7.16.6.17.5.18). Synth., 359.  
**Heptacène-triquinone** (*Dioxy*-). Prép., propr., 358.  
**Heptanediol-1.5-oate d'éthyle** (Diacétate). Prép., propr., 374.  
**Heptanediols** (*Chloro*-) (Diacétates). Et. prép., propr., 919.  
**Heptanetriol-1.4.5**. Prép., propr., 920. — (Triacétate). Et. prép., propr., 920. — Prép., propr., 373.  
**Heptanol-3**. Act. du nickel de Raney, 514.  
**Hexanetriol-1.4.5** (Triacétate). Prép. propr., 373.  
**Hexanol-3**. Act. du nickel de Raney, 514.  
**Hexène-2-ol-4**. Act. du nickel de Raney, 517.  
**Huiles**. Huile de Tournesol, 352.  
**Hydrogène**. Sur l'hydrogène naissant, 645.  
**Hydroxydes métalliques**. Sp. absorpt. I. R., 713.  
**Hypochlorites**. Rech. sur prép. des hypochlorites à l'état solide, ét. de qq. prop., 660. — Stabilité, augmentat. par la déshydratat., 663. — Act. de l'anhyd. hypochloreux et du chlore sur les hypochl. solides, 664.  
**Hypochlorites alcalino-terreux**. Prép. à l'état solide, 660.  
  
**Indanone- $\alpha$** . Prép., propr., 67.  
**Indanone- $\beta$** . Prép., propr., 67.  
**Indicateurs**. Nouveaux indicateurs de PH., 220. — Iode et ses dér. indicateurs d'oxydo-réduction, 222.  
**Iode**. Act. sur le cuivre et le mercure, 202. — Iode et dér. indicateurs d'oxydo-réduction, 222. — Syst. oxydo-réducteurs de l'iode et de ses dér., 533. — Syst. oxydo-réducteurs, syst. iodate-chlorure d'iode, 535. — Syst. oxydo-réducteurs iodate-iode, 535. — Syst. oxydo-réducteurs iode-hypoiodite, 537. — Sensibilité de l'empois d'amidon envers l'iode en fonction du PH.  
**Ions**. Mécanisme des échanges d'ions, 546.  
**Ion euivrique**. Moment magnétique, 348.  
**Ionol** (*Tétrahydro*-) (Oxyaldéhyde). Et. Prép., propr., 186.

**Isotopes**. Cinquième rapport de la Commission des atomes de l'Union internationale de chimie, 831.

## J

**Jaune d'acridine**. Prép., propr., ét., 574.

## L

**Lactones**. Rech. sur les lactones colorées, 645.

**Lithium** (Vanadates). Obtention par voie humide, 691.

## M

**Magnésie**. Syst. chromate de thallium-magnésie, syst. iodure de thallium-magnésie, syst. sulfure d'arsenic-magnésie, 209.

**Magnésium-benzyle** (Chlorure). Act. sur le phénacétylecarbinol, 409.

**Menthol**. Aldéhyde dérivant du menthol. Et. Prép., propr., 187.

**Mercur**. Act. de l'iode, 202. — Syst. sulfure d'arsenic-oxyde de mercure, 210. — Rech. dos. de les subst. organ., 690.

**Mercure (Éthyl)** (Chlorure). Prép., 351, 579.

**Mercure-diéthyle**. Prép., 351, 579.

**Mercurique** (Iodure). Action de SH, et des sulfures, 198. — Action de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, 200. — Action de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> de Tl<sub>2</sub>S de ZnS de HgS de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, 200.

**Métaux**. Equilibres aux températures élevées des déplacements de métaux au sein de sol. d'oxydes et de sels fondus, 897.

**Méthane (Triphényl-)**. Struct. des colorants hydroxylés, 865.

**Mésityle** (Oxyde). Hydrogénat., 375.

**Minium**. Syst. sulfure d'arsenic-minium, 210.

**Molybdène**. Syst. sulfure d'arsenic-oxyde de molybdène, 210.

**Moment magnétique**. De l'ion cuivrique, 348.

## N

**Naphtalène**. Oxydat. permanganique de naphtalène et de ses dér., 652.

- Naphtalène-sulfonique-3** (*Dihydroxy-1.7*) (Ac.). Purification, 576.  
**Naphtoquinisarine** (*Hydro-*). Prép., 356.  
**Nickel de Raney**. Act. sur les alcools, 507. — Act. sur les alcools primaires saturés : Ethanol, Méthyl-3-butanol, 507. — Act. sur les alcools primaires éthyléniques : propénol, géraniol, alcools cinnamique, furfurylique, 510. — Réduct. de l'éther diéthylique de l'ac.  $\gamma$ -cétopimélique, 672.  
**Nichates alcalins**. Prép., par voie sèche, 693.  
**Nitrocellulose**. Et. aux rayons X de la nitration du coton par NO<sub>2</sub>H en vapeurs, 115.  
**Nomenclature**. Règles relatives à la nomenclature des composés minéraux (*Union internationale de chimie*), 814.  
**Nonanediols** (*Chloro-*) (Diacétates). Prép., propr., 921.  
**Nonanetriol-1.4.5**. Prép., propr., 921. — (Triacétate). Prép., propr., 374, 921.  
**Nonanol-2**. Act. du nickel de Raney, 516.  
**Notice nécrologique**. Alexandre Desgrez, 1. — E. Tassily, 30. — E. E. Biais, 270. — Swarts (F.), 647.

## O

- Octacène**. Synth. dér., 354. — Dér. de l'octacène linéaire, 366.  
**Octadiène-2.6** (*Ethyl-4-époxy-1.7-*). Prop. diénique, 649.  
**Octanol-2**. Act. du nickel de Raney, 517.  
**Oximes**. Et. spectrale, 38.  
**Oxiadigo**. Deux isomères : la dibenzonaphtyrone et l'isooxindigo, 645.  
**Ocimène** (*Allo-*). Nouvelle synth. totale, 519.  
**Oses**. Oxydation par l'ac. périodique, 676.

## P

- Pentacène-diquinone** (*5.14.7.12*) (*Dioxy-1.4-*). Synth., 368. — (*5.14.7.12*) (*Tétraoxy-1.4.8.11-*) Synth., 368.  
**Pentanediol** (*Chloro-*) (Diacétates). Prép., propr., 916.  
**Pentanediol-2.5-oate d'éthyle** (Diacétate). Prép., propr., 374.

- Pentanetriol-1.4.5**. Et. prép., propr., 918. — (Triacétate). Prép., propr., 373. — Et. prép., propr., 917.  
**Pentanol-2-one-4** (*Méthyl-2-*). Prép., ét., 375.  
**Pentène-1-ol-3**. Act. du nickel de Raney, 516.  
**Peptides**. Sp. Raman et constitut., 702.  
**Périodique** (Ac.). Oxydation des oses, 676. — Oxydat. des diols, 915.  
**Phénoéthylcarbinol**. Synth., 408. — Act. du chlorure de magnésium benzyle, 409.  
**Phénylacétique** (Esters). Condensat. avec le formiate d'éthyle, 157.  
**Phénylacridine**. Prép., propr., 245.  
**Phénylcarbinol** (*Tri-*) (*Parahydroxy-*) Sur la soi-disant tautométrie, 882.  
**Phénétol**. Chaleur de combustion, 217.  
**Phénol**. Chaleur de combustion du phénol et de ses éthers, 212.  
**Phosphates** (*Inosito*). Rech. des glycérophosphates, 402.  
**Phosphore**. Minéralisat. par voie humide ds les glycérophosphates, 397. — Obtention du phosphore solide P<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, 541. — Act. du phosphore blanc sur une solution glycinée de potasse, 541. — Rech. dos. ds les subst. organ., 689. — (*Oxychlorure*). Act. halogénante sur qq. amino-éthanol à azote nucléaire, 348.  
**Phosphoglycolique** (Ac.). Prép., propr., 69.  
**Phthaléines**. Et., 165.  
 $\gamma$ -**Pimélique** (*Hydroxy-*) (Ac.) (Lactone). Et. dér., 670.  
 $\gamma$ -**Pimélique** (*Céto*) (Ac.) (Ester diéthylique). Réduct. par le Ni de Raney, 672.  
**Pinène**. Isomérisat. et polymérisat. par les terres activées, 891.  
**Plomb**. Equilibres chimiques aux températures élevées ds les déplacements de métaux au sein des sol. d'oxydes et de sels fondus. Cas des ail. Tl. Pb fondus en équilibre avec les oxydes, silicates ou borates fondus de Tl et de Pb, 897. — Et. du syst. SiO<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>O, PbO/Tl.Pb. Et. du syst. SiO<sub>2</sub>, PbO, Tl<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O/TlPb. Et. du syst. Al, O<sub>2</sub>, Tl<sub>2</sub>O, PbO/TlPb. Et. du syst. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O, PbO/Tl. Pb, 901.  
**Poids atomiques**. Dixième rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union internationale de chimie, 835. — Onzième



rapport de la Commission des poids atomiques de l'Union internationale de chimie, 840.

**Point de fusion.** Effet des actions capillaires sur le point de fusion d'un liquide pur, 587.

**Porosité.** Principe d'une méth. d'étude, 347. — Note sur le principe d'une méthode d'étude de la porosité, 589.

**Potassium.** Nouvelle méthode gazométrique de dosage, 700.

— (Hypochlorite). Prép. à l'état solide, 552.

**Propanol.** Act. du nickel de Raney, 514.

**Propanol-1** (*Phényl-1-époxy-2.3.*). Act. de la chaleur, 410.

— (*Phényl-3-époxy-2.3.*). Et. isomérisat. du phénylglycide, 405.

**Propénol.** Act. du nickel de Raney, 508.

**Propioplénone** (*o-Méthyl.*). Prép., propr., 65.

**Propiophénone-imine** (*n-Benzyl-o-méthyl.*). Prép., propr., 51.

**Propiophénone-oxime** (*o-Benzyl-o-méthoxy.*). Prép., propr., 50.

— (*o-Benzyl-m-méthoxy.*). Prép., propr., 50.

— (*o-Benzyl-p-méthoxy.*). Prép., propr., 50.

— (*o-Benzyl-m-méthyl.*). Prép., propr., 50.

— (*o-Benzyl-p-méthyl.*). Prép., propr., 50.

— (*o-Méthoxy.*). Prép., propr., 48.

— (*m-Méthoxy.*). Prép., propr., 48.

— (*p-Méthoxy.*). Prép., propr., 48.

— (*o-Méthyl.*). Prép., propr., 48.

— (*m-Méthyl.*). Prép., propr., 48.

— (*p-Méthyl.*). Prép., propr., 48.

**Propylcétone** (*Cyclohexyl.*). Prép., purificat., 737.

**Pyran** (*Diméthyl-2.6-propényl-3-dihydro-5.6-1.2.*). Prép., propr., 649.

**Pyrazole** (*1-Phényl-5-méthyl-4-éthyl-3-méthoxy.*). Prép., propr., 263.

**Pyrazolone.** Absorpt. ds l'U. V. moyen de dér. alcoylés, 246.

— (*1.5-Diphényl.*). Prép., propr., 263.

— (*1-Phényl-3-méthyl.*). Prép., propr., 253.

— (*1-Phényl-3-méthyl-4.4-diéthyl.*). Prép., propr., 253.

— (*1-Phényl-2.3-diméthyl.*). Prép., propr., 253.

— (*1-Phényl-2.3.4-triméthyl.*). Prép., propr., 253.

— (*1-Phényl-2.5-diméthyl-4-éthyl.*). Prép., propr., 263.

— (*1-Phényl-2.4.5-triméthyl.*). Prép., propr., 263.

— (*1-Phényl-3.4-diméthyl.*). Prép., propr., 253.

— (*1-Phényl-3-méthyl-4-éthyl.*). Prép., propr., 253.

— (*1-Phényl-4-éthyl-5-méthyl.*). Prép., propr., 262.

— (*1-Phényl-4.5-diméthyl.*). Prép., propr., 262.

— (*1-Phényl-5-méthyl.*). Prép., propr., 262.

## R

**Réactions entre solides, 209.**

## S

**Salicylaldoxime** (*n-Acétyl.*). Prép., propr., 114.

**Salicyle** (*Phénylacetate*). Prép., condensat. avec le formiate d'éthyle en présence d'éthylate de Na, 159.

**Sélénium.** Rech. dos. ds les subst. organ., 689.

**Silice.** Et. du syst. SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, PbO/TiPb. Et. du syst. SiO<sub>2</sub>, PbO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O/TiPb., 901, 908.

**Sodium** (Hypochlorite). Prép. à l'état solide, 661.

— (Oxyde). Et. du syst. SiO<sub>2</sub>, PbO, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O/TiPb., 908.

**Soufre.** Rech. dos. ds les subst. organ., 689. — Act. du bioxyde de chlore, 860. — Produits formés par act. du ClO<sub>2</sub>, 863.

**Spectres.** Etude spectrale des dér. azotés de quelques aldéhydes et cétones aromatiques, 38. — Et. spect. de quelques cétones, 55.

**Spectres d'absorption.** Colorants acridiques, 554. — Struct. des colorants hydroxylés du triphénylméthane, 865.

**Spectre d'absorption infra-rouge.** Amides, 601. — Amides aromatiques, 612. — Amides aliphatiques, 612. — Sels d'uramum, 622. — Hydroxydes métalliques, 713.

**Spectres d'absorption U. V.** Cétones, 55. — Et. spectrale des dér. azotés de qq. ald. et cétones aromatiques. Phénylhydrazones et semicarbazones. Oximes, o-benzyl-oximes, N-benzylimines, 427.

**Spectres Raman.** Ac.  $\alpha$ -aminés, 702. — Et. spect. de qq. cétones, 55. — Bétaïnes, 710. — Cétones, 725.

**Stannex** (Bromure). Constitut. des sol. alcooliques, 651.

— (Chlorure). Constitut. des sol. alcooliques, 651.

**Sterols.** Présence ds les dattes, 545.

**Sabérone** (*Benzo*-)- $\alpha$ . Prép., propr., 67.

**Sulfureux** (*Anh.*). Rech. en présence de vapeurs d'iode des chlorure ou de bromure de soufre, 856. — Rech. par le réactif de Bodeker-Egriwe, 857.

## T

**Terres activées**. Isomérisat. et polymérisat. du pinène, 891. — Act. sur le camphène, 896.

**Tétralone- $\alpha$** . Prép., propr., 67.

**Tétralone- $\beta$** . Prép., propr., 67.

**Thallium**. Synth. chromate de thallium-magnésie, syst. iodure de thallium-magnésie, 209. — Equilibres aux températures élevées des déplacements de métaux au sein des sol. d'oxydes et de sels fondus: Ail.  $Tl.Pb$  fondus en équilibre avec les oxydes, silicates ou borates fondus de  $Tl$  et  $Pb$ , 897. — Et. du syst.  $SiO_2$ ,  $Tl_2O$ ,

$PbO/Tl.Pb$ . Et. du syst.  $SiO_2.PbO$ ,  $Tl_2O.Na_2O/Tl.Pb$ . Et. du syst.  $Al_2O_3.Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ , Et. du syst.  $B_2O_3.Tl_2O.PbO/Tl.Pb$ , 901.

**Triols**. Propr., 914. — Réact. analytiques, 922.

**Triols-1.4.5**. Méth. de préparat., 911. — Hygroscopicité comparée avec le glycérol, 923. — Oxydat. par l'ac. periodique, 923.

## U

**Uranium** (Sels). Spectres d'absorpt. I. R., 622.

## V

**Valérophénone**. Prép., propr., 65.

**Vanadates alcalins**. Prép. par voie sèche, 692.

**Vanadium** (Arséniure). Rech. sur deux arséniures, 650.